

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

---

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Doc. 1-1 on ss 5 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Drying wetting, washing and/or cleaning agent or component - with superheated steam, allowing regulation of e.g. bulk density

Patent Number : WO9315811

International patents classification : B01D-001/18 B01D-005/00 B01F-017/00 C11D-001/12 C11D-011/00 C11D-011/02 C11D-017/00 F26B-003/00 F26B-003/08 B01D-053/26 B01J-002/02 B01J-002/16 C01B-033/20 C11D-011/04 C11D-017/06 F26B-003/12 F26B-021/04 F26B-025/00

### • Abstract :

WO9315811 A In drying wet wetting, washing and/or cleaning agents (IA) and/or components (IB) of these and their aq. solns. and/or suspensions with superheated steam (II), which is recycled after removing the fraction of water vapourised in the drying stage, (II) leaves the drying zone at a temp. of min. 150 (esp. min. 180) deg.C and the internal pressure of the (II)-filled system is at or esp. above normal to prevent air entering, e.g. at sites of damage, the internal pressure pref. being under ca. 50 mbar gauge.

(I) may be zeolite cpds., esp. NaA zeolite. Pref. the starting material is spray dried through nozzle(s), e.g. with rotating discs, and the inlet temp. (Ti) of (II) is min. 250 deg.C. To produce high bulk density, Ti is min. 325, esp. min. 350 deg.C and the amt. (Wv) of water vapourised is min. 300 (esp. min.) 400 kg/m<sup>2</sup>.h w.r.t. the cross-section of the drying zone. To produce the bulk density, Ti is max. 280 deg.C and Wv is 100-250 kg/m<sup>2</sup>.h. In both cases, the (II) throughput is 1.0-4.0 (pref. 1.5-3.0, esp. 1.8-2.5) m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.s.

Additives (III) may be incorporated in the incompletely dry prod. to bind the residual water (partly), so that the dry prod. has storage-stable bulk and free-running property and (III) pref. are (partly) added to the aq. soln. or suspension before drying.

ADVANTAGE - (I) with the required properties, e.g. bulk density, can be produced by using suitable operating parameters. (Dwg.0/0)  
 US5536430 A The process of producing anionic surfactant concentrates contg. at least about 35% by wt. of anionic surfactant in the form of solid, free-flowing powders or granules having an absorbent porous inner structure and an apparent density of from about 150 to about 370 g./l., comprising preparing aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates and drying the aqueous solutions, emulsions or suspensions of the surfactant concentrates with a drying medium consisting of superheated steam. (Dwg.0/0)

US5544427 A A process for the production of pourable and free flowing granules for use as wetting agents, detergents or cleaning products comprising:

a) drying an aqueous solution or suspension of materials selected from the group consisting of wetting agents, detergents, cleaning products and mixtures thereof, in a drying vessel using a hot gas stream of superheated steam to form granules thereof,

b) terminating step a) before said granules are damaged by heat,

c) freeing said hot gas stream from entrained particles of said materials by means of filters, and

d) exposing said filters to bursts of superheated steam to remove any particles of said materials from said filters. (Dwg.0/2)  
 US5637560 A A process for the production of wetting-, washing- or cleaning-active anionic surfactant salts comprising reacting inorganic or organic bases with anionic surfactant intermediates containing hydrophilic negatively charged groups attached to hydrophobic groups by combining a spray of the bases and the anionic surfactant intermediates to form salts of the anionic surfactant intermediates selected from the group consisting of carboxylates, sulphates, sulphonates, phosphates and phosphonates, and then introducing the spray into an inert gas phase consisting of superheated steam whereby the spray is at least partly dried.

### • Publication data :

Patent Family : WO9315811 A1 19930819 DW1993-34 B01D-001/18 Ger 34p \* AP: 1993WO-EP00264 19930204 DSNW: AU BB BG BR CA CZ FI HU JP KP KR LK MG MN MW NO PL RO RU SD SK US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE  
 ES2079981 T3 19960116 DW1996-10 B01D-005/00 FD: Based on EP-625924 AP: 1993EP-0917376 19930204  
 ES2110596 T3 19980216 DW1998-13 C11D-011/00 FD: Based on EP-626005 AP: 1993EP-0903932 19930209

US5637560 A 19970610 DW1997-29 C11D-011/02 9p

AP: 1993WO-EP00262 19930204; 1994US-0284699 19941012; 1996US-0613395 19960311

RU2113455 C1 19980620 DW1999-53 C11D-001/12 AP:

1994RU-0041833 19930209

US5536430 A 19960716 DW1996-34 C11D-011/00 12p FD:

Based on WO9316165 AP: 1993WO-EP00302 19930209; 1994US-0290860 19941012

US5544427 A 19960813 DW1996-38 F26B-003/08 9p FD:

Based on WO9315812 AP: 1993WO-EP00265 19930204; 1994US-0284694 19940812

DE4206050 A1 19930902 DW1993-36 C11D-001/12 9p AP:

1992DE-4206050 19920227

AU9334530 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based

on WO9316164 AP: 1993AU-0034530 19930204

AU9334532 A 19930903 DW1994-01 B01D-001/18 FD: Based

on WO9315811 AP: 1993AU-0034532 19930204

AU9334960 A 19930903 DW1994-01 C11D-011/00 FD: Based

on WO9316165 AP: 1993AU-0034960 19930209

DE4206495 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/02 11p AP:

1992DE-4206495 19920302

DE4206521 A1 19930909 DW1993-37 C11D-011/00 14p AP:

1992DE-4206521 19920302

### • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

(HENK ) HENKEL KG

(COGN-) COGNIS GES BIO & UMWELTECHNOLOGIE MBH

Inventor(s) : FUES J; RAEHSE W; BECK W; WELPER S;

GRUBER B; PAATZ K; PATTERBERG H; POLY W; SYLDATH A;

JUNG D; FUES JF; SONNEMANN D; KOCH O; VOGLER R;

FUS J; REZE W

CN1076383 A 19930922 DW1994-25 B01F-017/00 AP:  
1993CN-0101459 19930211  
CN1076482 A 19930922 DW1994-25 C11D-011/02 AP:  
1993CN-0101454 19930211  
DE4208773 A1 19930923 DW1993-39 F26B-003/00 11p AP:  
1992DE-4208773 19920319  
CN1076721 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 # AP:  
1993CN-0101453 19930211

---

CN1076722 A 19930929 DW1994-26 C11D-011/02 AP:  
1993CN-0101457 19930211  
CN1076723 A 19930929 DW1994-26 C11D-017/00 AP:  
1993CN-0101455 19930211  
TW-234142 A 19941111 DW1995-04 C11D-011/02 AP:  
1993TW-0101639 19930305  
EP-625924 A1 19941130 DW1995-01 B01D-005/00 Ger FD:  
Based on WO9315816 AP: 1993EP-0917376 19930204; 1993WO-  
EP00263 19930204 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL  
SE  
EP-626005 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:  
Based on WO9316165 AP: 1993EP-0903932 19930209; 1993WO-  
EP00302 19930209 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL  
SE  
EP-626006 A1 19941130 DW1995-01 C11D-011/00 Ger FD:  
Based on WO9316164 AP: 1993EP-0917387 19930204; 1993WO-  
EP00262 19930204 DSR: DE ES FR GB IT  
Priority n° : 1992DE-4208773 19920319; 1992DE-4204035  
19920212; 1992DE-4204090 19920212; 1992DE-4206050  
19920227; 1992DE-4206495 19920302; 1992DE-4206521  
19920302; 1992DE-4209434 19920319; 1992DE-4234376  
19921012; 1993CN-0101453 19930211; 1992DE-4209432  
19920324  
Covered countries : 42  
Publications count : 23  
Cited patents : DE2746927; GB2064346; US3325970;  
US4289577; DE4030688; WO9205849; EP-319819; FR2002088;  
US3946495; US4171243; US4376010

• Accession codes :

Accession N° : 1993-272606 [34]  
Related Acc. N° : 1993-265373 1993-  
265395 1993-272607 1993-272608 1993-  
272610 1993-272611 1993-272870 1993-  
272871 1994-151298  
Sec. Acc. n° CPI : C1993-121588  
Sec. Acc. n° non-CPI : N1993-209397

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-D03 J08-F02  
Derwent Classes : A97 D15 D25 E19 J01  
J04 J08 Q76

• Update codes :

Basic update code : 1993-34  
Equiv. update code : 1993-36; 1993-37;  
1993-39; 1994-01; 1994-25; 1994-26; 1995-  
01; 1995-04; 1996-10; 1996-34; 1996-38;  
1997-29; 1998-13; 1999-53



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 42 06 495.3  
22 Anmeldetag: 2. 3. 92  
43 Offenlegungstag: 9. 9. 93

DE 42 06 495 A 1

71 Anmelder:

Cognis Gesellschaft für Bio- und Umwelttechnologie  
mbH, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:

Rähse, Wilfried, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Beck,  
Wilhelm, 4000 Düsseldorf, DE; Jung, Dieter, Dr.,  
4010 Hilden, DE; Sonnemann, Dieter, 4000  
Düsseldorf, DE

54 Verfahren zum Herstellen von Granulaten, die als Netz-, Wasch und/oder Reinigungsmittel geeignet sind

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum insbesondere kontinuierlichen Herstellen von schütt- und rieselfähigen Granulaten von Wertstoffen oder Wertstoffgemischen, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind, aus ihren wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen durch Sprühtrocknung oder Wirbelschicht-Sprühgranulation oder dergleichen innerhalb eines Trocknungsbehälters mit einem Heißgasstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit einem oder mehreren Trocknungsschritten, wobei überhitzter Wasserdampf als Trocknungsgas verwendet wird. Dabei bricht man die Trocknung vor der thermischen Schädigung des Produkts ab, stellt die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Produkts gegebenenfalls durch Zusatz von zur Bildung begrenzter Wassermengen befähigten Mischungsbestandteilen und/oder durch eine Nachbehandlung sicher und arbeitet im geschlossenen System mit einem Wasserdampfkreislaufstrom, dem man den verdampften Wasseranteil des Einsatzgutes als Teilstrom entzieht und die abgegebene Wärmeenergie wieder zuführt. Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, im Rahmen des hier betroffenen Arbeitsgebietes für die Wertstofftrocknung mit überhitztem Wasserdampf als Trocknungsmedium optimierte Verfahrensmaßnahmen aufzuzeigen, die im vorliegenden Fall die Wasserdampfkreislaufführung betreffen. Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß man den Wasserdampfkreislaufstrom von mitgetragenen ...

DE 42 06 495 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum insbesondere kontinuierlichen Herstellen von schütt- und rieselfähigen Granulaten von Wertstoffen oder Wertstoffgemischen, die als Netz-, Wasch und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind, aus ihren wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen durch Sprühtrocknung oder Wirbelschicht-Sprühgranulation oder dergleichen innerhalb eines Trocknungsbehälters mit einem Heißgasstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit einem oder mehreren Trocknungsschritten, wobei überhitzter Wasserdampf als Trocknungsgas verwendet wird.

Die Sprühtrocknung wäßriger Zubereitungen von Wertstoffen der genannten Art, die in großem Umfange beispielsweise als Textilwaschmittel Verwendung finden, wird seit Jahrzehnten in großtechnischem Maßstab durchgeführt. Als Trocknungsgasstrom werden Heißluft bzw. Gemische von Luft und heißen Verbrennungsabgasen eingesetzt. Textilwaschpulver bzw. Wertstoffe und/oder Wertstoffgemische zur Herstellung von Textilwaschmitteln in schütt- und rieselfähiger Pulverform werden in entsprechenden Sprühtürmen in der Regel im Bereich des Umgebungsdrucks in Gleichstrom- oder häufiger in Gegenstromfahrweise gewonnen.

Die Anmeldern beschreibt in ihrer älteren Anmeldung DE-A 40 30 688 ein Verfahren zur Gewinnung solcher feinteiliger fester schütt- beziehungsweise rieselfähiger Wertstoffe oder Wertstoffgemische für Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel aus ihren wäßrigen Zubereitungen, wobei überhitzter Wasserdampf als trocknender Heißgasstrom eingesetzt und dabei die Trocknung des partikulären Gutes vor dessen Gefährdung durch thermische Einwirkung abgebrochen wird. Erforderlichenfalls wird dabei die lagerbeständige Schütt- beziehungsweise Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Gutes durch Zusatz solcher Mischungsbestandteile sichergestellt, die zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigt sind. Neben oder anstelle dieser Maßnahme kann auch eine Nachbehandlung zur Homogenisierung des Restfeuchtegehaltes im partikulären Gut und/oder dessen Nachrocknung unter Wertstoff-schonenden Bedingungen angeschlossen werden. Die Lehre der im nachfolgenden geschilderten Erfindung betrifft eine gezielte Ausgestaltung dieses Verfahrens aus der genannten älteren Anmeldung. Die erfindungsgemäße Lehre will dabei gerade beim Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas die Gewinnung höchstwertiger Wertstoffe beziehungsweise Wertstoffgemische des hier betroffenen Arbeitsbereiches ermöglichen. Verständlich wird dabei die Aufgabenstellung der Erfindung aus den nachfolgenden lediglich beispielhaft gebrachten Überlegungen:

Die in der Praxis heute an hochwertige Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, gestellten Anforderungen erschöpfen sich nicht in Erwartungen zur Leistungsfähigkeit im praktischen Einsatz.

Wichtig sind darüberhinaus das visuelle Erscheinungsbild — bei Textilwaschmitteln beispielsweise die Hellfarbigkeit — sowie weiterführende physikalische Stoffeigenschaften wie gute Rieselfähigkeit, hohes Schüttgewicht, rasches Auflösungsvermögen in Wasser bzw. gute Einspüleigenschaften und dergleichen.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, im Rahmen des hier betroffenen Arbeitsgebietes für die Wertstoff-trocknung mit überhitztem Wasserdampf als Trocknungsmedium optimierte Bedingungen aufzuzeigen, die

den Zugang zu den geforderten hochwertigen Wertstoffen bzw. Wertstoffgemischen im Trockenzustand ermöglichen.

Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang, daß bis heute die praktischen Erfahrungen beim Einsatz von Trocknungsverfahren unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas sehr beschränkt sind, obwohl diese Technologie an sich seit dem Anfang dieses Jahrhunderts bekannt ist und in der Literatur wiederholt beschrieben wird. Die ältere Patentanmeldung DE-A 40 30 688 setzt sich mit dem einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik ausführlich auseinander. Auf diese Angaben der älteren Anmeldung sei hier verwiesen und lediglich die nachfolgenden Veröffentlichungen benannt, die ihrerseits umfangreiche Literaturverzeichnisse zu diesem Arbeitsgebiet beinhalten: A.M. Trommelen et al. "Evaporation and Drying of Drops in Superheated Vapors" AIChE Journal 16 (1970) 857—867; Colin Beeby et al. "STEAM DRYING" Soc of Chem Eng, Japan, Tokyo (1984), 51—68 sowie W.A. Stein "Berechnung der Verdampfung von Flüssigkeit aus feuchten Produkten im Sprühturm" Verfahrenstechnik 7 (1973) 262—267.

Die Erfindung betrifft also die Lösung der zuvor geschilderten Aufgabenstellung der Gewinnung in vielgestaltiger Weise hochwertiger Wertstoffe beziehungsweise Wertstoffgemische, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind. Die Erfindung betrifft dabei ein Verfahren zur Trocknung dieser wasserhaltigen Wertstoffe oder Wertstoffgemische, die auch als wäßrige Zubereitungen vorliegen können, unter Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas, das nach Ausschleusen des verdampften Wasseranteiles im Kreislauf in die Trocknungsstufe zurückgeführt wird.

Wird mit überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas gearbeitet, so ist es notwendig, den im Kreislaufgas enthaltenen Staub abzuscheiden, um die Funktion des Kreislaufgebläses und des Überhitzers sicherzustellen und Ablagerungen in den Rohrleitungen zu vermeiden. Dies gilt insbesondere bei einem Granulativverfahren, das eine Zerstäubung einschließt. Der dabei entstehende Feinstaub würde nämlich zu einer Abrasion der im Kreislauf des Trocknungsgases angeordneten Apparate führen.

Bei der Trocknung mit überhitztem Wasserdampf, der im Kreislauf geführt wird, ist es üblich diesen Staub durch Zyklone abzuscheiden (Drying 1980 (Volume I) — Developments in Drying, S. 320—331, insbesondere Fig. 2, Hemisphere Publishing Corporation, N. Y. (1980) und Gehrman, Chem.-Ing.-Techn. 62 (1990) Nr. 10, S. A 512—A 520, insbesondere Abb. 5). Bei anorganischen Trocknungsgütern ist eine Reinigung durch solche Zyklone ausreichend. Bei einem organischen Trocknungsgut neigt jedoch der im heißen Wasserdampf-Kreislaufgas enthaltene Filterstaub zu Anbackungen am Dampfgebläse, am Wärmeaustauscher, den Rohrleitungen und anderen Anlageteilen. Die Reinigungswirkung eines Zyklons reicht hier nicht mehr aus.

Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, daß man den Wasserdampfkreislaufstrom von mitgetragenen Anteilen des Einsatzguts mittels aus Geweben und/oder Filzen, vorzugsweise aus Nadelfilz bestehenden Filtern, insbesondere Schlauchfiltern, reinigt. Im Gegensatz zur Reinigung mit Zyklonen läßt sich der Staubgehalt des Kreislaufgases mit Filtern auf  $10 \text{ mg/m}^3$ , vorzugsweise bis auf  $5 \text{ mg/m}^3$  herabsetzen.

Bei der Verwendung von überhitztem Wasserdampf

als Trocknungsgas kühlt sich dieses beim Vorbeistreichen an den feuchten Partikeln ab und der Wassergehalt nimmt zu. Strömt das Trocknungsgas danach durch das Filter, so besteht die Gefahr der Kondensation von Wasser am Filtergewebe bzw. Filz und im Reingasraum, die auf jeden Fall vermieden werden sollte. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, wenn die Filter und/oder der Reingasraum zusätzlich beheizt werden. Die Begleitheizung des Filters kann z. B. mittels einer Rohrschlange an der Innenwand des Filtergehäuses oder durch einen beheizbaren Doppelmantel vorgenommen werden.

Bei der Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Kreislaufgas zur Trocknung wurde bisher auf die Anwendung von Filtern für Entstaubung verzichtet. Zum einen macht die Trocknung mit überhitztem Dampf höhere Temperaturen am Trockneraustritt notwendig, bei denen sich das Filtermaterial noch nicht zersetzen darf. Zum anderen besteht die Gefahr der Hydrolyse des Filtermediums in der Wasserdampf-atmosphäre. Die Trocknung mit überhitztem Wasserdampf wurde unter anderem auch aus diesen Gründen bisher bei Gütern angewandt, die nicht zu hohen Staubbildungen neigen, so daß Zykclone zur Entstaubung ausreichen. Erfindungsgemäß werden jedoch Filter zur Entstaubung des Trocknungsgases eingesetzt, die zum einen auch bei den hohen Temperaturen in der Dampf-atmosphäre hydrolysebeständig und bei den hohen Austritts-temperaturen des Trocknungsgases temperaturbeständig sein müssen.

Damit die Reinigung der Filter das Trocknungsverfahren möglichst wenig beeinträchtigt, wird vorgeschlagen, daß man den Wasserdampfkreislaufstrom von außen nach innen durch die Schlauchfilter strömen läßt und diese, insbesondere periodisch, mit Druckgasstößen von innen her beaufschlagt, so daß sich an den Filtern abgelagerte Anteile des Einsatzguts ablösen. Die kurzen Druckgasstöße erzeugen eine Druckwelle, die sich über die ganze Schlauchfläche fortsetzt. Dabei werden die Filterschläuche gespannt, und der anhaftende Feinstaub wird nach unten hin abgeworfen. Die Abreinigungsfolge kann vorteilhaft automatisch gesteuert werden. Damit die Wasserdampf-atmosphäre nicht durch Fremdgase, z. B. Luft, verunreinigt wird und die inerten Bedingungen aufrecht erhalten werden, setzt man vorteilhaft als Druckgas zum Reinigen der Filter überhitzten Wasserdampf ein. Vorteilhaft ist in diesem Fall ebenfalls, daß eine Oxidationsbeständigkeit des Filtermaterials nicht notwendig ist, wenn auch ansonsten eine inerte Atmosphäre aufrechterhalten wird.

Separate Filtergehäuse und zusätzliche Austragsvorrichtungen des Filterstaubs aus den Gehäusen sind nicht notwendig, wenn man den Wasserdampfkreislaufstrom von unten nach oben im Gegenstrom zum Trocknungsgut und durch die innerhalb des oberen Bereichs des Trocknungsbehälters angeordneten Filter leitet. Der abgereinigte Feinstaub fällt direkt im Trocknungsbehälter an. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn man den Wasserdampf durch senkrecht oberhalb der Sprühzone bzw. des Wirbelbetts angeordnete Filter führt. Der von den Filterelementen abgereinigte Feinstaub fällt dann nämlich in die Sprühzone bzw. das Wirbelbett zurück und agglomeriert dort mit den anderen Partikeln.

Die Reinigung der Filterschläuche erfolgt auch deshalb mit Dampf, um die Gefahr von Staubexplosionen auszuschließen. Auch die Produktqualität wird erhöht, wenn der Zutritt von Sauerstoff in das Kreislaufgas während der Abreinigung vermieden wird.

Die Erfindung betrifft in weiteren Ausführungsfor-

men die Anwendung dieses Verfahrens zur Gewinnung von rieselfähigen Tensid-Feststoffen, insbesondere aus dem Bereich der Aniontenside auf Naturstoffbasis, weiterhin die Anwendung auf die Gewinnung getrockneter Wertstoffe auf Silikat-Basis, die insbesondere in Textilwaschmitteln Verwendung finden können, sowie schließlich auf die Anwendung des beschriebenen Verfahrens zur Gewinnung sogenannter Textilwaschmittel Turmpulver, denen temperatursensitive und/oder waserdampf-flüchtige Komponenten zum Aufbau beziehungsweise zur vollen Rezeptierung der fertigen Textilwaschmittel nachträglich zugesetzt werden können.

Die im Rahmen der vorliegenden Offenbarung betroffene technische Lehre ist eine Weiterentwicklung der bereits mehrfach zitierten älteren Anmeldung DE-A 40 30 688. Aus Gründen der Vollständigkeit der Erfindungsoffenbarung wird hiermit die Offenbarung dieser älteren Anmeldung ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Darüberhinausgehend sind die folgenden Verfahrenselemente wichtig:

Auch unter den erfindungsgemäßen Arbeitsbedingungen kann die Trocknung mit dem überhitzten Wasserdampf einerseits als Sprühtrocknung und/oder andererseits aber auch als Trocknung in Wirbelschicht vorgenommen werden. Vergleichsweise hoch wasserhaltige Einsatzmaterialien liegen beispielsweise als fließfähige und versprühbare wäßrige Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der aufzutrocknenden Wertstoffe beziehungsweise Wertstoffgemische vor. Einsatzmaterialien dieser Art werden in einer wichtigen Ausführungsform der an sich bekannten Technologie der Sprühtrocknung unterworfen. Die Sprühtrocknung kann in entsprechend ausgerüsteten Sprühtürmen in Gleichstrom- oder in Gegenstromfahrweise vorgenommen werden. Die Anwendung des Gegenstromprinzips ist auch im Rahmen des erfindungsgemäßen Arbeitens in der Regel bevorzugt. Wird andererseits das erfindungsgemäße Trocknungsprinzip im Rahmen einer Wirbelschichttrocknung eingesetzt, so können auch hier die bekannten Arbeitsprinzipien einer möglichen Kornvergrößerung zum Einsatz kommen.

In der Regel wird erfindungsgemäß im Bereich des Normaldrucks gearbeitet. Gleichwohl schließt die Erfindung mäßige Über- oder Unterdrücke ausdrücklich mit ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten im übrigen weitgehend die Angaben des eingangs genannten älteren Schutzrechtes der Anmelderin zur Trocknung der hier betroffenen Wertstoffgemische mit überhitztem Wasserdampf als Trocknungsgas. Zur Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung werden diese Angaben hier — soweit erforderlich — auszugsweise wiederholt:

In der älteren Anmeldung ist als wesentlicher Gedanke zum Verständnis der Lehre des Trocknens von Wirkstoffgemischen der hier betroffenen Art mittels Heißdampf die Möglichkeit zum Verzicht auf die Einstellung optimaler Trocknungsergebnisse durch Heißdampf-einwirkung im Verfahrensendprodukt gesehen. Grundsätzlich gilt das auch im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre. Es hat sich allerdings gezeigt, daß beim zuverlässigen Ausschluß von Störfaktoren wie Luft bzw. Sauerstoff auch solche Stoffgemische vergleichsweise temperaturunempfindlich sind, die unter den konventionellen Trocknungsbedingungen mit Heißgasen schneller zu unerwünschten Fremdreaktionen — beispielsweise Verfärbung, Verkrustung und dergleichen — neigen.

Für den Einsatz der Heißdampftrocknung bedeutet das, daß ein sicheres Arbeiten sowohl mit Heißdampf in vergleichsweise hohen Temperaturbereichen als auch Auf-  
trocknungsgrade bis auf sehr geringe Restfeuchtwerte ohne negative Beeinträchtigung der Stoffbeschaffenheit möglich sind. So können Restfeuchten deutlich unter 1 Gew.-%, beispielsweise im Bereich bis etwa 0,5 Gew.-% oder sogar noch darunter, im Trockengut eingestellt werden. Gleichzeitig kann mit Arbeitstemperaturen des aus der Trocknungszone austretenden ver-  
brauchten Dampfes von oberhalb 100 bis 110°C, vorzugsweise oberhalb 150°C und insbesondere oberhalb 180°C, gearbeitet werden.

Gleichwohl gilt, daß auch Restfeuchten gegebenenfalls beträchtlichen Ausmaßes toleriert werden können, wenn in der Zusammensetzung des Gutes sichergestellt ist, daß durch eine Art "Innerer Trocknung" eine soweitgehende Bindung dieses Restwassers stattfindet, daß die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes gewährleistet ist.

Wie in der älteren Anmeldung beschrieben, sieht auch die Lehre der Erfindung neben oder anstelle dieses Hilfsmaßnahme die Nachbehandlung eines primär angefallenen teilgetrockneten Gutes vor. Eine solche Nachbehandlung wird durch 2 technische Konzeptionen bestimmt, die auch miteinander verbunden werden können.

Die erste dieser Konzeptionen geht von der Tatsache aus, daß der individuelle Auf-trocknungsgrad des jeweils betroffenen Tröpfchens von seiner Teilchengröße bestimmt wird. Wird im erfindungsgemäßen Sinne das Sprühtrocknungsverfahren zu einem Zeitpunkt abgebrochen, an dem noch beträchtliche Mengen an Restfeuchte im Gut vorliegen, dann wird eine integrale Betrachtung des Restfeuchtegehaltes der Wirklichkeit nur teilweise gerecht. In der differentiellen Betrachtung der Verteilung dieser Restfeuchte über die einzelnen Gutanteile zeigt sich, daß die Fein- beziehungsweise Feinstanteile sehr weitgehend oder vollständig aufgetrocknet sein können, während die gröberen Gutanteile noch so beträchtliche Feuchtigkeitsmengen enthalten, daß eine lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit für das der Sprühzone entnommene Gut noch nicht sichergestellt ist. In einer wichtigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dementsprechend eine "Nach-trocknung" des Primärgutes aus der Sprühtrocknungszone durch einen zusätzlichen Behandlungsschritt erreicht, der — ohne das pulverförmige Gut einer Gefährdung durch Verklebung auszusetzen — zu einer Homogenisierung des Feuchtegehaltes über das Gesamtgut unabhängig von der individuellen Teilchengröße führt. Auf diese Weise kann aus den noch vergleichsweise feuchten gröberen Anteilen des Gutes soviel an Restfeuchte in das Fein- und Feinstgut übertragen werden, daß nach diesem Homogenisierungsschritt die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des Trockengutes gewährleistet sind, ohne das es des zusätzlichen Austrages weiterer Feuchtemengen aus dem Schüttgut bedarf.

Zur Verwirklichung dieser Nachbehandlungsstufe sind alle Verfahrenstechniken geeignet, die den Feuchtigkeitsausgleich zwischen den einzelnen Partikeln unter gleichzeitiger Verhinderung eines Verklebens der Masse sicherstellen. Lediglich beispielhaft seien hier benannt das Umwälzen oder Schütteln des primär angefallenen Gutes im kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren. Besonders geeignet kann eine Nachbehandlung des Gutes in einer Wirbelschicht sein, die im

Vergleich zum Sprühtrocknungsverfahren eine sehr viel höhere Feststoffdichte aufweist. Hierbei kann mit beliebigen Gasen, beispielsweise ganz einfach mit Umgebungsluft, gearbeitet werden. Oxydative Materialgefährdungen und/oder unerwünschte Verunreinigungen der Abluft treten hierbei nicht mehr auf, beziehungsweise sind leicht zu beherrschen. Da das zu trocknende Gut der Sprühtrocknungszone mit erhöhter Temperatur — üblicherweise im Bereich von etwa 100°C — entnommen wird, kann über eine solche nachgeschaltete Feuchtigkeits-homogenisierung im Rahmen einer Wirbelschicht, beispielsweise mit Umgebungsluft noch eine geringfügige zusätzliche Absenkung der Restfeuchte erzielt werden.

Neben oder anstelle einer solchen Hilfsmaßnahme kann im erfindungsgemäßen Verfahren aber auch eine zusätzliche Trocknung zur weiteren Absenkung der Restfeuchte vorgesehen sein. Erweist sich diese Nach-trocknung als wünschenswert, so wird im allgemeinen eine solche zusätzliche Nach-trocknungsstufe hinreichend sein. Die Nach-trocknung in einer Sequenz mehrerer Stufen ist von der Lehre der Erfindung jedoch nicht ausgeschlossen. Charakteristisch für die Nach-trocknungsstufe(n) ist, daß hier unter Bedingungen gearbeitet wird, die eine substantielle Gefährdung der Wertstoffe des Trockengutes ausschließen. Prinzipiell steht hier eine Mehrzahl von Verfahrensparametern zur Risikomin-  
derung zur Verfügung. Beispielhaft seien genannt: Absenkung der Temperatur der Heißgasphase, Verzicht auf überhitzten Wasserdampf als Heißgas und dessen Ersatz durch Trocknungsgase anderen Ursprungs, beispielsweise Luft und/oder Inertgas sowie Übergang in eine andere Trocknungstechnologie.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird beim Einsatz eines solchen Nach-trocknungsschrittes die Feststoffdichte des zu trocknenden Gutes im Heißgasstrom substantiell erhöht, so daß sich in dieser Nach-trocknung die Verfahrensprinzipien einer Wirbelschicht-trocknung der Sprühtrocknung aus der ersten Verfahrensstufe anschließen. Die Stufe dieser nachgeschalteten Wirbelschicht-trocknung kann ihrerseits mit beliebigen Trocknungsgasen betrieben werden. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird auch hier überhitzter Wasserdampf als Heißgas eingesetzt. Durch den intensiven Temperatúraustausch zwischen den jetzt vergleichsweise dicht gepackten Feststoffteilchen kann damit aber der unerwünschten Überhitzung des zu trocknenden Gutes und insbesondere der Gefahr der Überhitzung des Feinkornanteiles dieses Gutes wirkungsvoll gegengesteuert werden. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung können auch in diesem Falle durch Zusammensetzung des zu trocknenden Gutes die Elemente der zuvor diskutierten "Inneren Trocknung" zur Abbildung noch verbliebener Restfeuchte mitverwendet werden.

Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere wäßrige Zubereitungen solcher Wertstoffe beziehungsweise Wertstoffkombinationen aus dem Gebiet der Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel, die durch kurzfristige Einwirkung von Wasser beziehungsweise Wasserdampf im Temperaturbereich von 100 bis 110°C nicht oder nicht wesentlich geschädigt werden. Geeignet sind insbesondere als Wertstoffbestandteile Komponenten dieser Art, die unter den Arbeitsbedingungen den angegebenen Temperaturbereich wenigstens für einen Zeitraum von etwa 0,5—1 min. schadlos überstehen. Durch Steuerung der

Verfahrensparameter — neben der Auslegung der Sprühtrocknungszone seien beispielsweise genannt der erfindungsgemäß eingesetzte Arbeitstemperaturbereich und die Tröpfchen- bzw. Partikelgröße des versprühten Gutes — wird es möglich, die Verweildauer der jeweiligen Partikel unter den Bedingungen des überhitzten Wasserdampfes im Sekundenbereich zu wählen. Entscheidend ist, daß der Zeitraum dieser Temperatureinwirkung im erfindungsgemäßen Verfahrenstyp so kurz gehalten werden kann, daß unter den gewählten Arbeitsbedingungen substantielle Schädigungen des zu trocknenden Gutes noch nicht auftreten. So können beispielsweise auch an sich hydrolysegefährdete Tensidverbindungen unter diesen Arbeitsbedingungen Verweilzeiträume von einigen Minuten weitgehend unbeschadet überstehen. So wird es möglich, daß man im erfindungsgemäßen Trocknungsverfahren wäßrige Zubereitungen wasserlöslicher und/oder unlöslicher organischer und/oder anorganischer Wertstoffe aus Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln der Trocknung unterwirft, die beispielsweise den nachfolgenden Stoffklassen zuzuordnen sind: Komponenten mit Tensid-beziehungsweise Emulgatorwirkung, anorganische und/oder organische Gerüstsubstanzen oder Builder-Komponenten, Waschalkalien, Stellmittel bzw. Neutralsalze, Textilweichmacher, Bleichaktivatoren, Hilfsstoffe zur Verbesserung des Schmutztragevermögens der Flotten wie Vergrauungsinhibitoren oder auch Abrasivstoffe.

Wird die Beibehaltung nicht unbeträchtlicher Wassermengen im Produkt der Haupttrocknung und damit gegebenenfalls die Bindung dieses Restwassers zur Sicherung der lagerbeständigen Schütt- beziehungsweise Rieselfähigkeit des Trockengutes gefordert, so werden erfindungsgemäß Hilfsstoffe eingesetzt, die bevorzugt als partikulärer Festkörper zur Wasserfixierung befähigt sind. Eine solche Fixierung von Restwasser kann beispielsweise über dessen Einbindung als Kristallwasser erfolgen. Ebenso ist aber auch eine rein absorptive Bindung begrenzter Wassermengen in Feststoffteilchen der hier betroffenen Art möglich, ohne daß dadurch eine unerwünschte Klebrigkeit bzw. Haftung der Teilchen gegeneinander ausgelöst werden muß. Die Hilfsstoffe werden dabei in wenigstens so hinreichenden Mengen eingesetzt, daß trotz der im Gut verbliebenen Restfeuchte die Sicherstellung der Schütt- und Lagerbeständigkeit gewährleistet ist.

Die das Restwasserbindenden Hilfsstoffe können in einer Ausführungsform der Erfindung dem getrockneten Frischgut zweckmäßigerweise unmittelbar nach dessen Ausschleusung aus dem Verfahren zugesetzt und damit intensiv vermischt werden. In bevorzugten Ausführungsformen werden die Restwasser bindenden Hilfsstoffe allerdings wenigstens anteilsweise, vorzugsweise wenigstens überwiegend oder in der Regel in ihrer Gesamtmenge schon den wäßrigen Wertstoffzubereitungen vor ihrer Sprühtrocknung zugemischt. Möglich ist diese zuletzt genannte Ausführungsform immer dann, wenn die jeweilige Temperatursensitivität des zu trocknenden Gutes eine so weitgehende Trocknung zuläßt, daß die verbleibende Restfeuchte in hinreichendem Ausmaß durch solche mitverwendeten Hilfsstoffe aufgenommen und abgedungen werden kann.

In einer in diesem Zusammenhang bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Restwasser bindende Hilfsstoffe entsprechende Wertstoffe aus dem Bereich der Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel eingesetzt, die ihrerseits hinreichend temperaturunempfindlich sind. Typische Beispi-

le hierfür sind Kristallwasserbindende anorganische Wertstoffe aus den Klassen der Builder-Komponenten, der Waschalkalien und/oder der sogenannten Stellmittel. Typische Beispiele der hier aufgezählten Wertstoff-Unterklassen sind Kristallwasser bindende Silikatverbindungen insbesondere aus der Klasse der Zeolithe. Ein für Textilwaschmittel besonders charakteristisches Beispiel ist hier heute der Zeolith-NaA in Waschmittelqualität und einem Calciumbindevermögen im Bereich von 100–200 mg CaO/g — vergleiche hierzu die Angaben der DE 24 12 837. Typische Beispiele für Kristallwasserbindende Waschalkalien sind Soda oder Natriumbicarbonat, während als Neutralsalz beziehungsweise Stellmittel dem Natriumsulfat eine ausgeprägte Fähigkeit zur Bindung von beträchtlichen Mengen an Kristallwasser zukommt. Neben oder anstelle solcher Hilfsstoffe mit der Fähigkeit zur Kristallwasserbindung kann aber das Restwasser auch durch Hilfsmittel beziehungsweise entsprechende Wertstoffe mit der Fähigkeit zur absorptiven Wasserbindung eingesetzt werden. So ist es bekannt, daß bekannte Vergrauungsinhibitoren auf Stärke- beziehungsweise Zellulosebasis, textilweichmachende Hilfsmittel insbesondere auf Basis anorganischer, quellfähiger Silikate aber auch eine Reihe von unter Normalbedingungen festen organischen Tensidverbindungen in der Lage sind, nicht unbeträchtliche Wassermengen aufzunehmen ohne mit einer unerwünschten Oberflächenklebrigkeit darauf zu reagieren.

Je nach der Temperaturempfindlichkeit der eingesetzten Wertstoffe bzw. Wertstoffgemische einerseits und der Natur und der Menge der gegebenenfalls mitverwendeten Hilfsstoffe andererseits, können beträchtliche Restwassergehalte im feinteilig aufgetrockneten Gut zurückbleiben ohne dessen lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit zu gefährden. Erfindungsgemäß ist dementsprechend vorgesehen, die Trocknung mit überhitztem Wasserdampf bei Restwassergehalten des aus der Sprühzone entnommenen Gutes im Bereich von etwa 0,5–20 Gew.-% abzubauen, wobei Restwassergehalte im Bereich von etwa 5–12 Gew.-% bevorzugt sein können. Die hier angegebenen Gew.-%-Bereiche beziehen sich dabei jeweils auf das Gewicht des aus der Wasserdampfzone entnommenen feinteiligen Gutes. Erfindungsgemäß ist es allerdings weiterhin bevorzugt, den Anteil dieses Restwassers, der nicht als Kristallwasser gebunden ist, einzugrenzen. So kann es zweckmäßig sein, diesen Wasseranteil auf höchstens etwa 10 Gew.-% vorzugsweise auf nicht mehr als etwa 5–7 Gew.-% und zweckmäßigerweise auf Werte von höchstens etwa 1–3 Gew.-% einzugrenzen. Auch hier gilt zur Gew.-%-Angabe das zuvor Gesagte. Unter Berücksichtigung des Fachwissens aus dem hier angesprochenen Sachgebiet gelingt schon damit zuverlässig auch und gerade unter Einsatz des überhitzten Wasserdampfes bei hohen Arbeitstemperaturen die Kombination der angestrebten Eigenschaften: Temperaturschonende hinreichende Auftrocknung, Abbruch der Trocknungsreaktion auch wenn noch beträchtliche Restwassergehalte im Gut vorliegen, um damit unerwünschte Temperatureinwirkungen auszuschließen, und gleichwohl Sicherstellung der lagerbeständigen Schütt- und Rieselfähigkeit im Sinne der Praxisanforderungen.

Wie bereits angegeben sieht das erfindungsgemäße Verfahren für die Stufe der Einstellung der jeweils gewünschten Restfeuchte zusätzliche Arbeitsmöglichkeiten vor, die neben oder anstelle des zuvor geschilderten Prinzips der Inneren Trocknung zum Einsatz kommen können. Diese alternativen Arbeitsmöglichkeiten sehen



die Homogenisierung und/oder die stufenweise Absenkung des Feuchtigkeitsgehaltes im zu trocknenden Gut vor, wobei sich an die Stufe der Sprühtrocknung eine oder mehrere Nachtrocknungsstufen anschließen, die unter vergleichsweise gemäßigten Arbeitsbedingungen noch störende Feuchtigkeitsanteile austragen. Grundsätzlich sind hier alle dem Fachmann bekannten Nachtrocknungen im direkten oder indirekten Kontakt mit Heißgasen geeignet. Die bevorzugte Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht auch für eine solche Nachtrocknung in zweckmäßigerweise einer zusätzlichen Arbeitsstufe den Einsatz von überhitztem Wasserdampf vor. Zur Minderung der Gefährdung des temperatursensitiven Gutes kann die Einsatztemperatur des überhitzten Wasserdampfes niedriger liegen als in der Stufe der Sprühtrocknung. Besonders bewährt hat sich jedoch die nachfolgende Alternative:

Das einen noch zu hohen Anteil an Restfeuchte aufweisende feinteilige Gut wird der Sprühtrocknungszone entnommen und in eine nachfolgende Wirbelschicht-trocknung übergeführt. Dabei kann eine partielle Agglomerierung des noch hinreichend feuchten Gutes aus der Sprühtrocknungszone zu einem größerem Agglomerat durchaus hingenommen werden oder sogar im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns liegen. Ein solcher partieller Agglomerierungsschritt kann insbesondere dazu dienen, den Feinanteil des der Sprühtrocknungszone entnommenen Gutes zu binden und dabei beispielsweise mit dem noch feuchteren Grobkorn dieses primären Trocknungsproduktes zu vereinigen. In der jetzt anschließenden Wirbelschichttrocknung wird in an sich bekannter Weise mit den stark erhöhten Feststoffdichten im Trocknungsraum gearbeitet, die zum intensiven Temperatúraustausch zwischen allen Feststoffteilchen der Wirbelschicht führen und damit unerwünschte Temperatursteigerungen in einem Anteil des zu trocknenden körnigen Gutes selbst dann verhindern, wenn auch hier mit Wasserdampf als Trocknungsgas gearbeitet wird, der auf vergleichsweise hohe Temperaturen überhitzt worden ist.

In einer solchen Nachtrocknungsstufe im Wirbelbett bedarf es in der Regel nur noch der Entfernung begrenzter Mengen der Restfeuchte um die lagerbeständige Rieselfähigkeit des körnigen Gutes sicherzustellen, so daß auch die Verweilzeit des Gutes in dieser Wirbelschichtnachbehandlung kurz gehalten werden kann und beispielsweise nur einige Minuten beträgt. Die Haupttrocknung in der Sprühzone und die Nachtrocknung in der Wirbelschicht können im Verbund eines kontinuierlichen Verfahrens oder aber auch als getrennte Verfahrensstufen unabhängig voneinander gefahren werden. Im einzelnen gilt hier das allgemeine Fachwissen.

In einer solchen nachgeschalteten zweiten Trocknungsstufe kann die noch vorliegende Restfeuchte anteilsweise oder praktisch vollständig ausgetragen werden. In praktischen Ausführungsformen wird bei Einsatz einer solchen Verfahrensmodifikation die Restfeuchte des der Sprühzone entnommenen Gutes zu wenigstens etwa 10–80%, vorzugsweise etwa 20–70% entnommen – % bezogen auf die Restfeuchte. Letztlich im Gut verbleibende Feuchte wird über die Innere Trocknung unschädlich gemacht.

In einer wichtigen Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Trocknung von Wertstoffabmischungen für den Aufbau von Textilwaschmitteln eingesetzt. Die zu trocknenden wäßrigen Einsatzmaterialien enthalten dabei vorzugsweise waschaktive Tensi-

de zusammen mit Gerüst- beziehungsweise Builder-Substanzen, sowie gewünschtenfalls Waschkalkalien und/oder Neutralsalze. Bevorzugt ist hier wenigstens ein Anteil der jeweils eingesetzten Mehrstoffmischungen zur Bindung und/oder Fixierung von Restwasser insbesondere in Form von Kristallwasser befähigt. Ebenso wie im Sprühtrocknungsverfahren von Textilwaschmitteln wird bei solchen Stoffmischungen in aller Regel nicht das Textilwaschmittel in seiner Gesamtheit der Sprühtrocknung ausgesetzt. Hier steht die extreme Temperaturempfindlichkeit peroxidhaltender Bleichkomponenten wie Perborat-Monohydrat beziehungsweise Tetrahydrat beziehungsweise entsprechender anderer besonders temperatursensitiver Komponenten entgegen. Als weitere Beispiele seien genannt Enzyme, Duftstoffe, gegebenenfalls auch Bleichaktivatoren und andere Kleinkomponenten. Auch die Lehre der Erfindung sieht dementsprechend unter anderem die Herstellung sogenannter Mehrkomponenten-Turmpulver vor, die einen Großteil der das Fertigwaschmittel ausmachenden Komponenten in Mischung vereinigt enthalten, nachträglich aber noch mit flüssigen und/oder festen weiteren Wirkstoffkomponenten beaufschlagt beziehungsweise vermischt werden. Bekannte Beispiele für solche Flüssigkomponenten sind insbesondere leichtflüchtige niotensidische Komponenten, die im erfindungsgemäßen Verfahren zwar nicht mehr über das Abgas in die Umwelt entlassen werden, deren Zugabe zum Gesamtwaschmittel gleichwohl durch nachträgliches Aufdüsen auf ein erfindungsgemäß vorbereitetes saugfähiges Turmpulver einfach ausgestaltet werden kann.

Die Arbeitsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglichen den Einsatz hoher Temperaturen der im Kreislauf geführten Wasserdampfphase im Bereich des Trocknungsschrittes der Sprühtrocknung. In der Regel liegen die Arbeitstemperaturen nach der Überhitzung (Wiederaufheizung) oberhalb 150°C und vorzugsweise bei wenigstens etwa 200°C in der Gasphase. Dabei können Arbeitstemperaturen von 250°C und darüber besonders interessant sein, wobei insbesondere auch der Temperaturbereich von wenigstens 300°C, insbesondere 300–380°C in Betracht kommt. Für viele Fälle sind Arbeitstemperaturen im Bereich von etwa 270–350°C in der Wasserdampfphase besonders geeignet, dabei beziehen sich diese Temperaturangaben jeweils auf die Temperatur des der Sprühzone im Gleich- oder Gegenstrom zugeführten auf Optimaltemperatur aufgeheizten Wasserdampfstromes. In an sich bekannter Weise sinkt im Verlaufe des Verweilens mit dem nassen beziehungsweise feuchten Gut die Temperatur des Wasserdampfes. Weitgehend energetische Überlegungen – insbesondere auch zu der beabsichtigten Weiterverwendung des auszukreisenden Dampfstromes – bestimmen die Mengenverhältnisse zwischen der zu verdampfenden flüssigen Wassermenge und der zugeführten Menge des überhitzten Wasserdampfes. Möglich sind hier Ausführungsformen, die nur eine beschränkte Absenkung der Dampftemperatur nach Verlassen der Sprühzone beispielsweise auf Werte im Bereich von etwa 190–250°C beinhalten, während in anderen Ausführungsformen eine weiterführende Ausnutzung der thermischen Energie des Wasserdampfes bis zu einer Absenkung der Dampftemperatur in die Nähe der Kondensationstemperatur unter Verfahrensbedingungen zweckmäßig beziehungsweise vorteilhaft sein kann. Im einzelnen werden diese Detailfragen durch die Ausgestaltung des Kreislaufverfahrens in sei-

ner Gesamtheit mitbestimmt. Entsprechende Überlegungen gelten für den Einsatz von überhitztem Wasserdampf als Heißgas in einer gegebenenfalls vorgesehenen Nachtrocknungsstufe im Wirbelschichtverfahren. Auch die zuvor angegebenen Zahlenwerte gelten hier sinngemäß.

Grundsätzlich gilt für diese Überlegungen, daß im geschlossenen System mit einem Wasserdampfkreislaufstrom gearbeitet wird, dem der verdampfte Wasseranteil des Einsatzgutes entzogen wird, während der insbesondere im Trocknungsschritt abgegebene Energiebetrag dem Kreislaufstrom auf direktem Weg wieder zugeführt wird. Der abgezogene Wasserdampfteilstrom wird nach der Reinigung von mitgetragenen Gutanteilen in einer wichtigen Ausführungsform als Brauchdampf anderweitiger Verwendung zugeführt, nachdem gewünschtenfalls zunächst Druck und Temperatur dieses Dampfteilstromes den dort geforderten Bedingungen angeglichen worden sind. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es zweckmäßig sein, wenigstens einen Anteil dieses abgezogenen Dampfteilstromes zu kondensieren und ihn von mitgetragenen Gutanteilen zu reinigen. Die dabei anfallende wäßrige Flüssigphase kann zusammen mit den darin vorliegenden ausgekreisten Wertstoffanteilen in das Trocknungsverfahren zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang ist es beispielsweise möglich, dampfförmige Anteile des ausgekreisten Gasstromes zur Aufkonzentrierung einer solchen Waschflüssigphase einzusetzen. Die zurückgeführten Flüssiganteile mit Wertstoffgehalten können unmittelbar der Sprühzone zugeführt oder zunächst mit den wäßrigen Frischzubereitungen vermischt und in dieser Form zur Trocknung in die Sprühzone eingegeben werden.

Eine besonders interessante Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre sieht die Rückgewinnung und Verwertung der Kondensationswärme des aus dem Kreislauf ausgeschleusten Wasserdampfanteiles vor. Durch den Einsatz geeigneter Arbeitsschritte kann dabei die Recyclisierung auch der geringen Wertstoffanteile sichergestellt werden, die über den ausgeschleusten Heißdampfstrom den primären Kreislauf des Dampfes verlassen haben. Hier kann beispielsweise unter Ausnutzung der Kondensationswärme des ausgeschleusten Dampfanteiles wie folgt gearbeitet werden:

In einer bevorzugt mehrstufigen Eindampfanlage wird unter Ausnutzung der Kondensationswärme des abgezogenen, überwiegend Dampfenthaltenden Mischgasstromes das Dampfkondensat aufkonzentriert. Das dabei anfallende Restkonzentrat wird in den Verfahrensprimärkreislauf zurückgeführt. Insbesondere kann dieses Restkonzentrat dem durch überhitzten Heißdampf zu trocknenden Wertstoffslurry zugegeben werden.

Gewünschtenfalls kann bei der Kondensation des aus dem Primärkreislauf ausgeschleusten Heißdampfes die dabei gegebenenfalls anfallende nicht kondensierbare Restgasphase — der gegebenenfalls vorliegende Anteil nicht kondensierbarer Bestandteile aus den zur Aufheizung eingesetzten Verbrennungsgasen, insbesondere Stickstoff und/oder Kohlendioxid im Falle der direkten Beheizung des Dampfes mit heißen Rauchgasen — einer weiteren Aufarbeitungsstufe zugeführt werden. Diese Gasanteile können auf diese Weise von jetzt noch mitgeführten Restanteilen des Trocknungsgutes befreit werden. Geeignet sind hier beispielsweise Behandlungsstufen wie Verbrennung, die Behandlung in Biofiltern und/oder in Waschanlagen. Durch eine solche Kombination der Maßnahmen eines praktisch vollständigen

Recyclisieren der jeweiligen Teilströme auf Dampfbasis und der zuverlässigen Vernichtung von letzten Restspuren in den vergleichsweise beschränkten Mengen nicht kondensierbarer Gase, eröffnet sich auf dem hier betroffenen Arbeitsgebiet großtechnischer Fertigung erstmalig die Möglichkeit, Wertstoffe und Wertstoffgemische aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel praktisch oder wenigstens sehr weitgehend Abluftfrei und frei von beladenem Abwasser zu gewinnen.

Unabhängig davon und zusätzlich zu diesen Überlegungen sind mit der erfindungsgemäßen Arbeitsmethode beträchtliche Energieeinsparungen im Vergleich mit der bis heute üblichen Heißgastrocknung möglich. So sinkt durch die Wasserdampfkreislaufführung auf vergleichsweise hohem Temperaturniveau die im Kreislaufverfahren aufzubringende Wärmemenge pro Kilogramm des zu verdampfenden Wassers gegenüber den heute üblichen Trocknungsverfahren mit einmaligem Durchgang der heißen Trocknungsgase beträchtlich. Zusätzlich zur Schadstofffreiheit erfüllt das erfindungsgemäße Verfahren somit weiterführende Forderungen moderner Technologie für großtechnisch durchgeführte Verfahrensabläufe.

Im Nachfolgenden finden sich allgemeine Angaben von Wertstoffen für die unmittelbare oder mittelbare Verwendung bei der Herstellung von Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmitteln unter Einsatz der erfindungsgemäßen Arbeitsprinzipien, wobei diese Zusammenstellung an heute üblichen Komponenten von Textilwaschmitteln dargestellt ist.

Als anionische Tenside sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50–100% aus gesättigten C<sub>12</sub>–18-Fettsäureseifen und zu 0–50% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Weiterhin geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Besondere Bedeutung kann dabei das erfindungsgemäße Verfahren für entsprechende Verbindungen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs haben.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C<sub>9</sub>–15-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Sulfonate in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>–18-Monolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>–18-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Wichtige Tensid- beziehungsweise Emulgatorkomponenten sind in diesem Zusammenhang auch die sogenannten Di-salze, die sich durch Verseifung der zuvor genannten Alpha-sulfonierten Fettsäure-Methylester bzw. durch unmittelbare Sulfonierung von insbesondere gesättigten Fettsäuren — insbesondere C<sub>12</sub>–18-Fettsäuren — herstellen lassen. Das erfindungsgemäße Verfahren schafft damit erstmalig die Möglichkeit großtechnisch problemfrei Tenside der hier und im nachfolgenden beschriebenen Art auf Naturstoffbasis in trockener

rieselfähiger Konzentratform zur Verfügung zu stellen, die praktisch unbegrenzte Lagerbeständigkeit beinhaltet und damit einen wesentlichen Beitrag zum weltweit angestrebten ABS-Austausch leisten können.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C<sub>10</sub>-20-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit insbesondere 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sind geeignete Komponenten. Als Beispiel für Synthese-Alkohole seien Verbindungen wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid genannt. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Neben den wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykolether-Resten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Es ist bereits zuvor darauf hingewiesen worden, daß auch im erfindungsgemäßen Verfahren der Verschleppungstendenz solcher nichtionischen Tenside dadurch Rechnung getragen werden kann, daß Komponenten dieser Art ganz oder teilweise nach Abschluß der Sprühtrocknung auf ein entsprechend vorgebildetes Turmpulver aufgetragen werden. Insbesondere kann das auch Gültigkeit für bei Raumtemperatur flüssige Niotenside haben.

Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkyglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Als organische und anorganische Gerüst- beziehungsweise Builder-Substanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Builder-Substanzen sind feinkristalline synthetische Zeolithe der bereits geschilderten Art. Als weitere Builder-Bestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche mit 50% bis 10% Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolyme-

ren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 10 000, das der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50% beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 41 44 226 und 41 46 495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die — auch als "Waschalkalien" bezeichneten — Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 brauchbar. Aus den restlichen Gruppen üblicher Waschmittelbestandteile kommen zur Mitverwendung im erfindungsgemäßen Sprühtrocknungsverfahren insbesondere Komponenten aus den Klassen der Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), der Neutralsalze und der textilweichmachenden Hilfsmittel in Betracht.

Geeignete Vergrauungsinhibitoren sind beispielsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische. Ein typisches Beispiel für einen geeigneten Vertreter der Neutralsalze ist das bereits erwähnte Natriumsulfat zu nennen. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise quellfähige Schichtsilikate von der Art entsprechender Montmorillonite, beispielsweise Bentonit.

Hochtemperatursensitive und/oder bei Raumtemperatur flüssige übliche Mischungsbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, wie flüssige Niotensidkomponenten, Bleichmittel auf Basis von Per-Verbindungen, Enzyme aus der Klasse Proteasen, Lipasen und Amylasen beziehungsweise Bakterienstämme oder Pilze, Stabilisatoren, Parfüme, temperaturempfindliche Farbstoffe und dergleichen, werden wie bereits angegeben, zweckmäßigerweise mit den zuvor gewonnenen Trockenpulvern vermischt.

Im folgenden wird ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der beiden Figuren näher beschrieben.

Fig. 1 und 2 zeigen den oberen Teil eines turmartigen Zerstäubungstrockners im Längsschnitt, wobei der Übersichtlichkeit halber nur die wesentlichsten Teile schematisch dargestellt sind.

Der staubhaltige Wasserdampf 1 strömt aus der Zerstäubungs- und Trocknungszone nach oben in den Turmkopf und verläßt ihn nach Passieren der Filterelemente 4 als abgereinigter Dampf 2.

Die im Turmkopf angebrachten Filterschläuche 4 sind

über Drahtstützkörbe gezogen. Der Staub bleibt auf der Schlauchaußenfläche haften und der gereinigte Wasserdampf strömt durch das Filtermedium 4 hindurch in das Schlauchinnere und verläßt über den Reingasraum 7 und den Auslaßstutzen den Trocknungsbehälter. Zur Reinigung der Filterschläuche ist eine mit etwa 5 bar betriebene Wasserdampfleitung 3 vorgesehen.

Der Kopf des Trocknungsbehälters ist beheizbar, damit im Reingasraum 7 keine Kondensation auftritt. Es kann z. B. ein mit Dampf auf etwa 140°C beheizbarer Doppelmantel 5 um den Kopf des Trockners (Fig. 1) und/oder in diesem angeordnete, ebenfalls vorzugsweise mit Dampf beheizbare Heizschlangen 6 (Fig. 2) vorgesehen sein. Fig. 2 zeigt ferner eine Wärmedämmung 8 des Turmkopfs. Die Turmkopfheizung 5, 6 und die Dämmung 8 erstrecken sich auch über den Filterbereich oder zumindest dessen oberen Teil, um auch eine Kondensation an den Filterschläuchen und den Turminnenwänden in dieser Zone auszuschließen.

#### Bezugszeichenliste

1 staubhaltiger Dampf	
2 abgereinigter Dampf	
3 Dampf zum Abblasen der Filterschläuche	25
4 Filterschläuche	
5 Doppelmantel	
6 Rohrschlange für Innenbeheizung	
7 Reingasraum	
8 Wärmedämmung	30

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum insbesondere kontinuierlichen Herstellen von schütt- und rieselfähigen Granulaten von Wertstoffen oder Wertstoffgemischen, die als Netz-, Wasch- und/oder Reinigungsmittel und/oder zur Verwendung in solchen Mitteln geeignet sind, aus ihren wäßrigen Lösungen und/oder Suspensionen
  - a) durch Sprühtrocknung oder Wirbelschicht-Sprühgranulation oder dergleichen innerhalb eines Trocknungsbehälters mit einem Heißgasstrom
  - b) aus überhitztem Wasserdampf, wobei man
  - c) die Trocknung vor der thermischen Schädigung des Produkts abbricht,
  - d) die lagerbeständige Schütt- und Rieselfähigkeit des derart partiell aufgetrockneten Produkts gegebenenfalls durch Zusatz von zur Bindung begrenzter Wassermengen befähigten Mischungsbestandteilen und/oder durch eine Nachbehandlung sicherstellt,
  - e) im geschlossenen System mit einem Wasserdampfkreislaufstrom arbeitet, dem man den verdampften Wasseranteil des Einsatzgutes als Teilstrom entzieht und die abgegebene Wärmeenergie wieder zuführt und
  - f) den Wasserdampfkreislaufstrom von mitgetragenen Anteilen des Einsatzguts mittels aus Geweben und/oder Filzen, vorzugsweise aus Nadelfilz bestehenden Filtern, insbesondere Schlauchfiltern, reinigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Filter und/oder den Reingasraum zusätzlich beheizt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampfkreislauf-

strom von außen nach innen durch die Schlauchfilter strömen läßt und diese, insbesondere periodisch, mit Druckgasstößen von innen her beaufschlägt, so daß sich an den Filtern abgelagerte Anteile des Einsatzguts ablösen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Druckgas zum Reinigen der Filter überhitzten Wasserdampf einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampfkreislaufstrom von unten nach oben im Gegenstrom zum Trocknungsgut und durch die innerhalb des oberen Bereichs des Trocknungsbehälters angeordneten Filter leitet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampf durch senkrecht oberhalb der Sprühzone bzw. des Wirbelbetts angeordnete Filter führt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

---

FIG.1

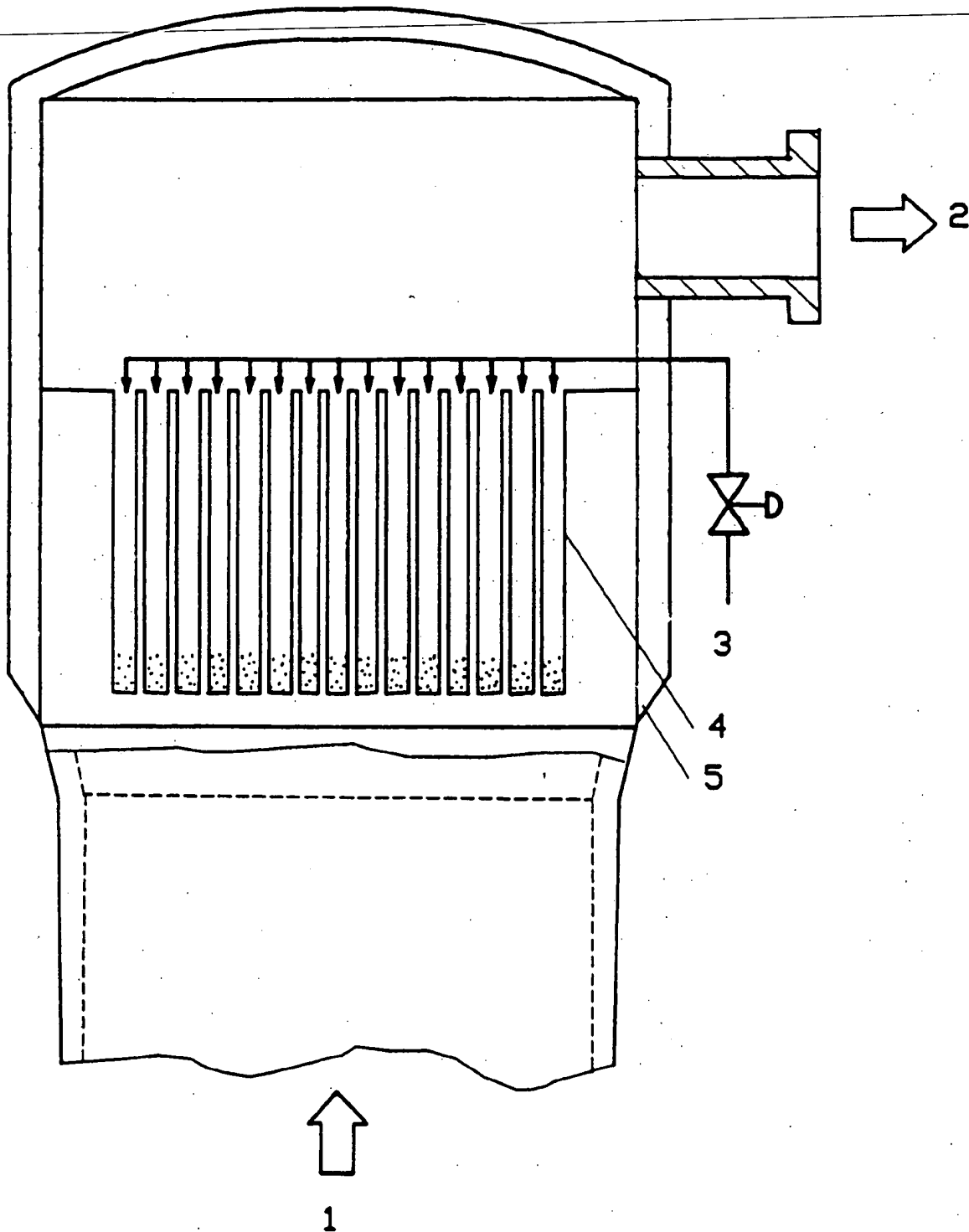
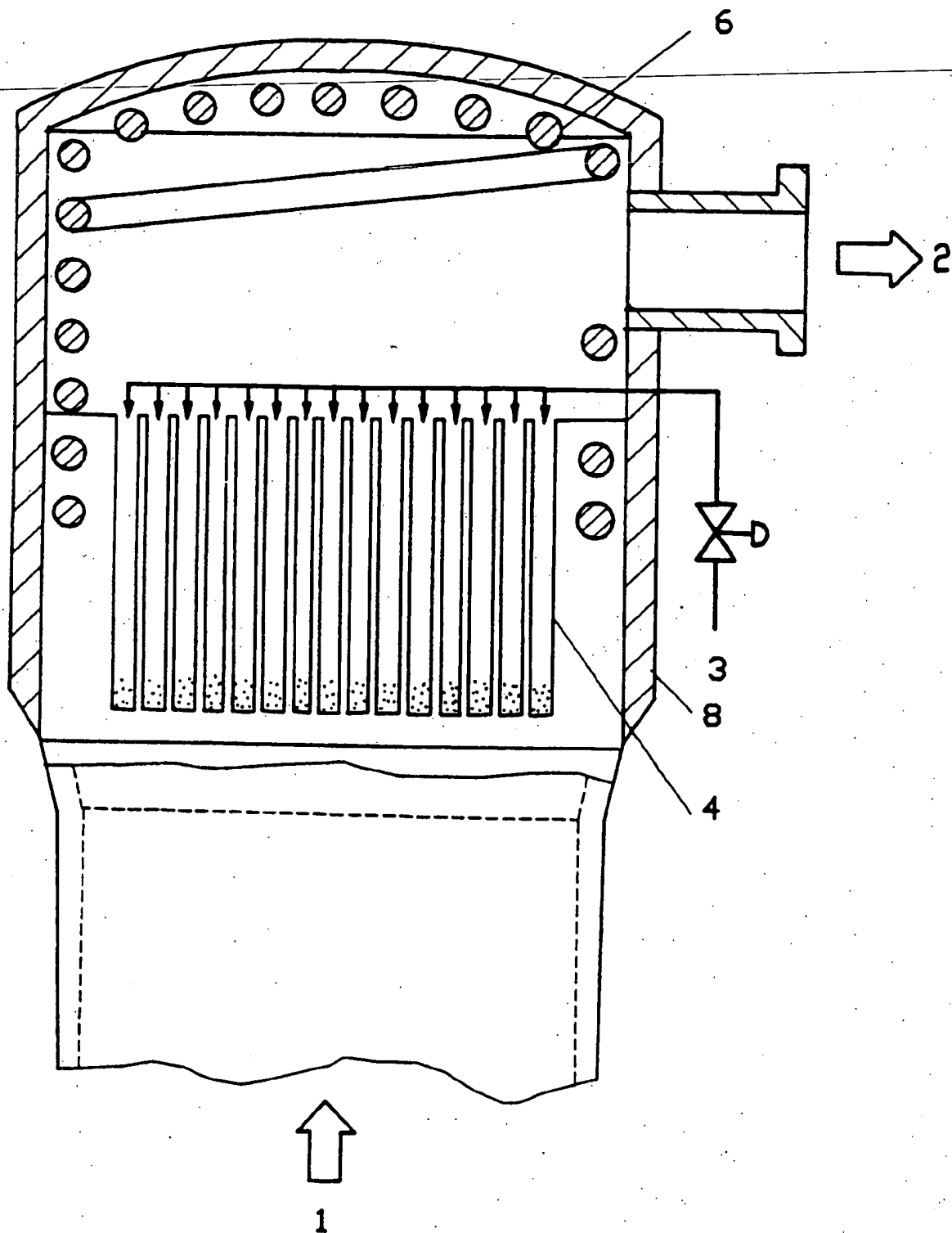


FIG.2



**A process for the production of granules suitable as wetting agents, detergents and/or cleaning products**

This invention relates to a process for the production, more particularly the continuous production, of pourable and free flowing granules of useful materials or mixtures of useful materials, which are suitable for use as  
5 and/or in wetting agents, detergents and/or cleaning products, from aqueous solutions and/or suspensions by spray drying or fluidized bed spray granulation or the like in a drying vessel using a hot gas stream. The process according to the invention involves one or more drying  
10 steps, superheated steam being used as the drying gas.

The spray drying of aqueous preparations of useful materials of the type mentioned, which are widely used, for example, as laundry detergents, has been carried out on an industrial scale for decades. Hot air or mixtures of air  
15 and hot waste combustion gases are used as the drying gas stream. Washing powders or useful materials and/or mixtures of useful materials for the production of laundry detergents in pourable and free-flowing powder form are produced in corresponding spray drying towers, generally at  
20 ambient pressure, either in co-current or more often in countercurrent.

In their application DE-A 40 30 688, applicants describe a process for the production of solid, fine-particle pourable and free-flowing useful materials or  
25 mixtures thereof for wetting agents, detergents and/or cleaning products from aqueous preparations thereof, superheated steam being used as the drying hot gas stream and drying of the particulate material being terminated before it is endangered by heat. If necessary, the long-  
30 term pourability and free-flow of the material thus partly dried is ensured by addition of mixture constituents which



are capable of binding limited quantities of water. In addition to or instead of this measure, the particulate material may also be aftertreated to homogenize its residual moisture content and/or after-dried under conditions

5 which do not affect the useful material. The teaching of the invention described hereinafter is concerned with a specific embodiment of this process according to the earlier application cited above. The teaching according to the invention seeks to enable high-quality useful materials  
10 or mixtures of useful materials of the type in question to be obtained where superheated steam is used as the drying gas. The problem addressed by the present invention will become clear from the following considerations presented purely by way of example:

15 The requirements which high-quality detergents, particularly laundry detergents, are now having to satisfy in practice are not confined to performance expectations. The visual appearance, for example a light color in the case of laundry detergents, and other physical properties,  
20 such as free flow, a high apparent density, rapid dissolution in water and good dispensing properties and the like, are also important requirements.

The problem addressed by the present invention was to provide optimized conditions for the application in ques-  
25 tion of drying useful materials with superheated steam as drying medium to enable the high-quality useful materials or mixtures of useful materials to be obtained in the dry state.

It is important in this connection to bear in mind the  
30 fact that practical experience in the application of drying processes using superheated steam as the drying gas has been very limited up till now although, basically, this technology has been known since the beginning of this century and has been repeatedly described in the litera-  
35 ture. Earlier application DE-A 40 30 688 deals in detail

with the relevant prior-art literature. Reference is made here to the corresponding observations in the earlier application and solely to the following publications which in turn cite numerous publications on this subject: A.M.

- 5 Trommelen et al. "Evaporation and Drying of Drops in Superheated Vapors" AIChE Journal 16 (1970) 857-867; Colin Beeby et al. "STEAM DRYING" Plenary Lecture, Proc. 4th Int. Drying Sym. Kyoto (eds. R. Toei and Arun S. Mujumdar) 1984, Vol. 1, 51-68 and W.A. Stein "Berechnung der Verdampfung von Flüssigkeit aus feuchten Produkten im Sprühturm (Calculating the Evaporation of Liquid from Moist Products in Spray Drying Towers)", Verfahrenstechnik 7 (1973), 262-267.

10 Accordingly, the present invention relates to the solution to the problem stated above of obtaining high-quality useful materials or mixtures of useful materials which are suitable for use as and/or in wetting agents, detergents and/or cleaning products. More particularly, the present invention relates to a process for drying these water-containing valuable materials or mixtures of valuable materials, which may even be present as aqueous preparations, using superheated steam as the drying gas which is recycled to the drying stage after removal of the evaporated water.

20 Where superheated steam is used as the drying gas, the dust present in the recycled gas has to be removed to safeguard the operation of the circulation fan and the superheater and to avoid deposits in the pipes. This applies in particular to a granulation process which includes spraying because the fine dust formed would lead to abrasion of the equipment arranged in the drying gas circuit.

30 Where drying is carried out with circulated superheated steam, it is standard practice to remove the dust in cyclones (Drying 1980 (Volume I) - Developments in Drying, pages 320 to 331, more particularly Fig. 2, Hemisphere Publishing Corporation, N.Y. (1980) and Gehrman, Chem.-

Ing.-Techn. 62 (1990) No. 10, pages A 512 - A 520, more particularly Fig. 5). Where the materials to be dried are inorganic, the removal of dust in such cyclones is sufficient. However, where the material to be dried is organic, the filter dust present in the hot steam recycle gas tends to cake on the steam blower, the heat exchanger, the pipes and on other equipment. In this case, the cleaning effect of a cyclone is no longer sufficient.

According to the invention, therefore, the circulating steam is freed from entrained particles of the starting materials by means of filters consisting of woven fabrics and/or felts, preferably needle felt, more particularly tubular filters. In contrast to cleaning with cyclones, the dust content of the recycle gas can be reduced with filters to a value of 10 mg/m<sup>3</sup> and preferably to a value of 5 mg/m<sup>3</sup>.

Where superheated steam is used as the drying gas, it cools down on flowing past the moist particles so that there is an increase in its water content. If the drying gas then flows through the filter, there is a danger of water condensing on the filter cloth or felt and in the clean gas zone which must definitely be avoided. For this reason, it is of advantage if the filters and/or the clean gas zone are additionally heated. The filter may be heated, for example, by a tube coil on the inner wall of the filter housing or by a heatable double jacket.

Where superheated steam is used as recycle gas for drying, filters have not hitherto been used for the removal of dust. On the one hand, drying with superheated steam necessitates higher temperatures at the dryer exit at which the filter material must not decompose. On the other hand, there is a danger of the filter medium hydrolyzing in the steam atmosphere. For these reasons among others, drying with superheated steam has hitherto been applied to materials which do not form large amounts of dust so that cy-

clones are sufficient for dust removal. According to the invention, however, the filters used for removing dust from the drying gas must be resistant to hydrolysis, even at the high temperatures prevailing in the steam atmosphere, and must be temperature-resistant at the high exit temperatures of the drying gas.

To ensure that cleaning of the filters does not interfere with the drying process, the circulating steam is allowed to flow inwards through the tube filters which are exposed to surges of pressurized gas from inside, more particularly periodically, so that any particles of the starting material which have settled on the filters are removed. The brief surges of pressurized gas produce a pressure wave which travels over the entire surface of the tube. As a result, the filter tubes are stretched and the adhering fine dust is ejected downwards. In one advantageous embodiment, the cleaning sequence can be automatically controlled. To ensure that the steam atmosphere is not contaminated by foreign gases, for example air, and that inert conditions are maintained, superheated steam is advantageously used as the pressurized gas for cleaning the filters. Another advantage in this case is that the filter material does not have to be oxidation-resistant although an inert atmosphere is otherwise maintained.

Separate filter housings and additional units for discharging the filter dust from the housings are not necessary if the steam is made to circulate upwards in countercurrent to the material being dried and through the filters arranged in the upper part of the drying vessel. The fine dust removed accumulates directly in the drying vessel. In a particularly preferred embodiment, the steam is guided through filters arranged vertically above the spraying zone or the fluidized bed. In this case, the fine dust removed from the filter elements drops back into the spraying zone or the fluidized bed where it agglomerates

with the other particles.

Another reason why the filter tubes are cleaned with steam is to rule out the danger of dust explosions.

Product quality is also increased if oxygen is prevented from entering the recycle gas during the cleaning process.

In other embodiments, the invention relates to the use of this process for obtaining free-flowing surfactant solids, more particularly from the field of anionic surfactants based on natural materials, and also to its use for obtaining dried silicate-base useful materials which may be used in particular in laundry detergents and, finally, to the use of the described process for obtaining so-called laundry detergent tower powders to which temperature-sensitive and/or steam-volatile components may be subsequently added for the production of, or to complete the formulation of, the laundry detergents.

The technical teaching with which the present disclosure is concerned is a further development of earlier application DE-A 40 30 688 which has already been repeatedly cited. In the interests of completeness of disclosure of the present invention, the disclosure of that earlier application is hereby also specifically included as part of the disclosure of the present invention. In addition, the following process elements are important:

Under the working conditions according to the invention, drying with the superheated steam may also be carried out on the one hand as spray drying and/or on the other hand as fluidized bed drying. Starting materials of comparatively high water content are present, for example, as flowable and sprayable aqueous solutions, emulsions and/or suspensions of the useful materials or mixtures of useful materials to be dried. In one important embodiment, starting materials of this type are subjected to spray drying technology known per se. The spray drying process may be carried out in co-current or in countercurrent in

correspondingly equipped spray drying towers. In general, the countercurrent principle is also preferably applied in the process according to the invention. If, on the other hand, ~~the drying principle according to the invention is~~  
5 used in fluidized bed drying, the known working principles of possible particle enlargement may be applied in this case, too.

10 In general, the process according to the invention is carried out at normal pressure although the invention specifically includes moderate excess or reduced pressures.

15 In other respects, the process according to the invention may largely be carried out in accordance with applicants' earlier patent application cited at the beginning for drying the mixtures of useful materials in question with superheated steam as the drying gas. To complete the disclosure of the invention, the relevant passages of that earlier application are reproduced herein where necessary:

20 In the earlier application, the fact that optimal drying results by the action of hot steam in the end product of the process are not essential is regarded as crucial to understanding the teaching of the drying of mixtures of useful materials of the type in question with superheated steam. Basically, the same also applies to the  
25 teaching according to the invention. However, it has been found that, providing such troublesome factors as air or oxygen are reliably ruled out, even mixtures which, under conventional drying conditions with hot gases, tended to enter relatively quickly into unwanted reactions, for  
30 example discoloration, encrustation and the like, are comparatively immune to temperature. For drying with superheated steam, this means that safe operation both with superheated steam at comparatively high temperatures and degrees of drying to minimal residual moisture contents are  
35 possible without any adverse effect on the quality of the

end product. Thus, residual moisture contents distinctly below 1% by weight, for example down to about 0.5% by weight or even lower, can be established in the dry material. ~~At the same time, working temperatures of the used~~  
5 steam issuing from the drying zone above 100 to 110°C, preferably above 150°C and, more preferably, above 180°C can be applied.

Nevertheless, even fairly significant residual moisture contents can be tolerated providing the composition of  
10 the material ensures that the residual water is bound by a form of "internal drying" to such an extent that the long-term pourability and free flow of the dry material is guaranteed.

As described in the earlier application, the teaching  
15 of the invention also provides for after-treatment of the partly dried granules initially obtained in addition to or instead of this auxiliary measure. The aftertreatment may be carried out by two methods which may even be combined with one another.

20 The first of these methods is based on the fact that the individual degree of drying of the particular particle in question is determined by its particle size. If, in accordance with the invention, the drying process is terminated at a time when considerable quantities of  
25 residual moisture are still present in the material, integral consideration of the residual moisture content does only partial justice to reality. By differential consideration of the distribution of this residual moisture over the individual fractions of material, it has been  
30 found that the fine or ultrafine fractions can be dried very extensively or completely while the coarser fractions still contain such considerable quantities of moisture that the material removed from the spray drying zone is not guaranteed long-term pourability and free flow. In one  
35 important embodiment of the process according to the inven-

tion, therefore, "after-drying" of the primary material from the spray drying zone is achieved by an additional treatment step which - without exposing the powder-form material to the risk of developing tackiness -- leads to

5 homogenization of the moisture content over the material as a whole irrespective of the individual particle size. In this way, so much residual moisture can be introduced into the fine and ultrafine material from the still comparatively moist coarse particles of the material that, after this  
10 homogenization step, the long-term pourability and free flow of the dried material are guaranteed without further quantities of moisture having to be additionally eliminated from the bulk material.

This aftertreatment step may be carried out by any  
15 method which equalizes the moisture content of the individual particles and, at the same time, prevents them from adhering to one another. Circulation or shaking of the material initially obtained either continuously or discontinuously are mentioned as examples of such methods.  
20 Aftertreatment of the material in a fluidized bed having a very much higher solids density by comparison with spray drying can be particularly suitable. Any gases, for example quite simply ambient air, may be used for this purpose. Damage to the material by oxidation and/or  
25 unwanted contamination of the waste air is minimal or non-existent and is easy to control. Since the material to be dried is removed from the spray drying zone at elevated temperature, typically of the order of 100°C, a further slight reduction in the residual moisture content can be  
30 obtained by this subsequent homogenization of moisture in a fluidized bed, for example using ambient air.

However, in addition to or instead of this auxiliary measure, provision can also be made in the process according to the invention for a further reduction in the residual  
35 moisture content by additional drying. If after-drying



proves to be desirable, one such additional after-drying step will generally be sufficient. However, after-drying in a sequence of several steps is not ruled out by the teaching of the invention. The after-drying step(s) is

5 characterized in that it is carried out under conditions which do not significantly endanger the useful materials in the material to be dried. In principle, several process parameters are available for reducing that risk, including for example reducing the temperature of the hot gas phase,  
10 dispensing with superheated steam as the hot gas and replacing it with drying gases of different origin, for example air and/or inert gas, and changing over to another drying technology.

In one preferred embodiment of the process according to the invention, the solids density of the material to be  
15 dried in the hot gas stream is substantially increased where such an after-drying step is used, so that, in this after drying step, the process principles of fluidized bed drying follow spray drying from the first drying stage.  
20 This subsequent fluidized bed drying step may in turn be carried out with any drying gases. In the preferred embodiment of the invention, superheated steam is used as the hot gas in this step also. However, the intensive exchange of heat between the now comparatively closely  
25 packed solid particles can thus effectively counteract unwanted overheating of the material to be dried and, more particularly, the danger of overheating of the fine particles of that material. In preferred embodiments of the invention, it is again possible through the composition of  
30 the material to be dried to ensure that the elements of the "internal drying" discussed above can be used to bind any residual moisture still present.

Aqueous preparations of useful materials and combinations thereof from the field of wetting agents, detergents  
35 and/or cleaning products which are not damaged significant-

ly, if at all, by brief exposure to water or steam at a material temperature of 100 to 110°C are particularly suitable for use in the process according to the invention.

Components of this type which are not damaged by exposure

5 to temperatures in the range mentioned for at least about 0.5 to 1 min. under the working conditions are particularly suitable useful materials. By controlling the process parameters - in addition to the design of the spray-drying zone, the working temperature range used in accordance with  
10 the invention and the droplet or particle size of the sprayed material are mentioned by way of example - it is possible to select residence times of a matter of seconds for the particular particles under the conditions of the superheated steam. It is crucial that the period of exposure to temperatures in this range can be kept so short  
15 in the process according to the invention that no substantial damage to the material to be dried occurs under the working conditions selected. For example, even surfactant compounds which are basically vulnerable to hydrolysis are largely undamaged by exposure to these working conditions  
20 for a few minutes. Thus, aqueous preparations of water-soluble and/or insoluble organic and/or inorganic useful materials from wetting agents, detergents and/or cleaning products which may be assigned, for example, to the following classes may be subjected to drying in the drying  
25 process according to the invention: surfactant or emulsifier components, inorganic and/or organic builders or builder components, washing alkalis, fillers or neutral salts, fabric softeners, bleach activators, auxiliaries for improving the soil suspending power of the liquors, such as  
30 redeposition inhibitors or even abrasives.

If it is necessary to retain considerable quantities of water in the product subjected to the main drying process and hence to bind this residual water to ensure the  
35 long-term pourability and free flow of the dried material,

auxiliaries capable of fixing water, preferably in the form of particulate solids, are used in accordance with the invention. In this case, residual water may be fixed, for example, by binding as water of crystallization. However,

5 limited quantities of water in solid particles of the type in question here can also be bound purely by absorption without causing any unwanted tackiness or adhesion of the particles to one another. The auxiliaries are at least used in quantities sufficient to guarantee pourability and  
10 stability in storage despite the residual moisture present in the material.

In one embodiment of the invention, the auxiliaries used to bind the residual water may be added to the dried fresh material, best immediately after it has been removed  
15 from the process, and intensively mixed therewith. In preferred embodiments, however, the auxiliaries binding the residual water are at least partly, preferably at least predominantly or, in general, completely added to the aqueous preparations of useful material before they are  
20 dried. This particular embodiment may always be applied when the particular temperature sensitivity of the material to be dried allows drying to be carried out to such an extent that the residual moisture remaining in the product can be adequately absorbed and bound by the auxiliaries  
25 used.

In one embodiment of the process according to the invention of particular advantage in this regard, corresponding useful materials from the field of wetting agents, detergents and/or cleaning products which themselves are  
30 sufficiently immune to temperature are used as the auxiliaries capable of binding residual water. Typical examples of such materials are inorganic materials capable of binding water of crystallization from the classes of builder components, washing alkalis and/or so-called fillers.  
35 Typical examples of the subclasses of useful materials

listed here are silicate compounds capable of binding water of crystallization, more particularly from the class of zeolites. One example particularly characteristic of laundry detergents is detergent-quality zeolite NaA which

5 has a calcium binding power of 100 to 200 mg CaO/g (cf. DE 24 12 837). Typical examples of washing alkalis which bind water of crystallization are soda or sodium bicarbonate while sodium sulfate as neutral salt or filler has a pronounced capacity for binding considerable quantities of  
10 water of crystallization. However, in addition to or instead of the above-mentioned auxiliaries capable of binding water of crystallization, the residual water may also be bound by auxiliaries or corresponding useful materials capable of binding water by absorption. Thus, it is known  
15 that known starch- or cellulose-based redeposition inhibitors, fabric softeners, particularly those based on inorganic swellable silicates, and also a number of organic surfactant compounds which are solid under normal conditions are capable of absorbing considerable quantities of  
20 water without reacting by developing unwanted surface tackiness.

Depending on the temperature sensitivity of the useful materials or mixtures of useful materials used on the one hand and the nature and quantity of the auxiliaries used on  
25 the other hand, considerable residual water contents may remain in the dried material without endangering its long-term pourability and free flow. According to the invention, therefore, drying with superheated steam is terminated at residual water contents of the materials removed  
30 from the spray drying zone in the range from about 0.5 to 20% by weight, residual water contents in the range from about 5 to 12% by weight being preferred. The % by weight ranges mentioned relate to the weight of the fine-particle material removed from the steam zone. In another preferred  
35 embodiment of the invention, however, the amount of residu-

al water which is not bound as water of crystallization is limited. Thus, it can be useful to limit this water content to at most about 10% by weight, preferably to no more than about 5 to 7% by weight and better still to

5 values of at most about 1 to 3% by weight. Once again, the foregoing observations apply to the percentages by weight. Taking into account specialist knowledge of the field in question, the combination of desired properties is thus reliably achieved using superheated steam at high working  
10 temperatures: adequate drying at moderate temperatures, termination of the drying reaction even when considerable quantities of residual moisture are still present in the material, so that unwanted temperature effects are ruled out, and establishing long-term pourability and free flow  
15 in accordance with practical requirements.

As already mentioned, the process according to the invention offers additional possibilities for establishing the particular residual moisture content required which may be applied in addition to or instead of the principles of  
20 inner drying discussed in the foregoing. These alternative possibilities include the homogenization and/or step-by-step reduction of the moisture content of the material to be dried, the spray drying step being followed by one or more after drying steps which discharge troublesome quantities of moisture under comparatively moderate working  
25 conditions. Basically, any of the after drying techniques known to the expert in direct or indirect contact with hot gases are suitable for this purpose. In the preferred alternative of the process according to the invention, superheated steam is also used for after drying, best in an  
30 additional step. In order not to endanger the temperature-sensitive material, the temperature at which the superheated steam is used may be lower than in the spray drying stage. However, the following alternative has proved to be  
35 particularly successful:

The fine-particle material which still has an excessively high moisture content is removed from the spray drying zone and transferred to a following fluidized bed drying stage. ~~Partial agglomeration of the still suffi-~~

5       ciently moist material from the spray drying zone into a relatively coarse agglomerate is entirely acceptable or may even be desirable in a preferred embodiment of the teaching according to the invention. A partial agglomeration step may be used in particular to bind the fine component of the  
10       material removed from the spray drying zone and to combine it, for example, with the more moist coarse particles of the primary drying product. The following fluidized bed drying stage is carried out in known manner with the  
15       greatly increased solid densities in the drying zone which lead to the intensive exchange of heat between all the solid particles of the fluidized bed and, in this way, prevent unwanted increases in temperature in part of the granular material to be dried, even when steam which has  
20       been heated to comparatively high temperatures is again used as the drying gas.

      In the after drying stage in the fluidized bed, limited quantities of residual moisture merely have to be removed to ensure the long-term free flow of the granular material, so that the residence time of the material in  
25       this fluidized bed aftertreatment can also be kept short, amounting for example to only a few minutes. Main drying in the spray drying zone and after drying in the fluidized bed may be carried out together in a continuous process or may even be carried out independently of one another as  
30       separate process steps. General specialist knowledge may be used in this regard.

      In the second drying stage, the residual moisture still present may be partly or substantially completely removed. In practical embodiments, at least about 10 to  
35       80% and preferably about 20 to 70% (based on the residual

moisture) of the residual moisture present in the material removed from the spray drying zone is removed where this modification of the process is applied. Traces of moisture remaining in the material are rendered harmless by the internal drying.

In one important embodiment, the process according to the invention is used to dry mixtures of useful materials for the production of laundry detergents. The aqueous starting materials to be dried preferably contain washing-active surfactants together with builders and, optionally, washing alkalis and/or neutral salts. At least part of the multicomponent mixtures used is capable of binding and/or fixing residual water, more particularly in the form of water of crystallization. As in the spray drying of laundry detergents, the laundry detergent component of mixtures of the type in question is generally not exposed in its entirety to fluidized-bed spray granulation. This is precluded by the extreme temperature sensitivity of peroxide-containing bleach components, such as perborate monohydrate or tetrahydrate, and corresponding other particularly temperature-sensitive components. Enzymes, fragrances, bleach activators and other minor components are mentioned as further examples. Accordingly, the teaching of the present invention also provides inter alia for the production of so-called multicomponent tower powders which contain a large part of the components making up the final detergent in admixture with one another, but which are subsequently treated or mixed with other, liquid and/or solid active components. Known examples of such liquid components are, in particular, readily volatile nonionic surfactant components which, although no longer discharged into the environment with the waste gas in the process according to the invention, can nevertheless readily be added to the detergent as a whole by subsequent spraying onto absorbent tower powder which has been pre-

pared in accordance with the invention.

The working conditions of the process according to the invention enable high temperatures to be used for the ~~circulated steam phase in the drying step of the spray~~ drying process. The working temperatures after superheating (reheating) are generally above 150°C and preferably at least about 200°C in the gas phase. Working temperatures of 250°C and higher can be particularly interesting and even temperatures of at least 300°C and more particularly in the range from 300 to 380°C may be applied. In many cases, working temperatures in the range from about 270 to 350°C in the steam phase are particularly suitable. All these temperature values relate to the temperature of the steam heated to optimal temperature which is delivered to the spray drying zone in co-current or countercurrent. The temperature of the steam falls in known manner during its contact with the wet or moist material. Considerations based largely on energy factors, including in particular the intended subsequent use of the steam to be removed from the circuit, determine the quantitative ratios between the quantity of water to be evaporated and the quantity of superheated steam delivered. Embodiments which provide only for a limited reduction in the steam temperature after leaving the spray drying zone to values in the range from about 190 to 250°C are possible in this regard whereas, in other embodiments, the thermal energy of the steam can advantageously be further utilized to reduce the temperature of the steam to the vicinity of the condensation temperature under process conditions. More specifically, these details are determined inter alia by the design of the recycle process as a whole. Corresponding considerations apply to the use of superheated steam as the hot gas in an optional after-drying stage in the fluidized bed process. The figures mentioned above apply in this case also.



Basically, it may be said in respect of these considerations that the process is carried out in a closed-loop system with a steam circuit from which the water evaporated from the starting material is removed while the energy

5 released in particular during the drying step is directly returned to the circuit. In one important embodiment, the steam removed is freed from entrained particles of material and put to another use as process steam, if desired after its pressure and temperature have been adapted to the  
10 required conditions. In another embodiment of the process according to the invention, the steam removed is at least partly condensed and freed from entrained particles of material. The liquid phase accumulating may be recycled to the drying process together with any of the useful material  
15 present therein. In this connection, it is possible, for example, to use vaporous fractions of the gas stream removed from the circuit to concentrate the aqueous liquid phase. The liquid recycled together with the useful material present therein may be directly delivered to the spray  
20 drying zone or may first be mixed with the fresh aqueous preparations and introduced in this form into the spray drying zone for drying.

In one particularly interesting embodiment of the invention, the heat of condensation of the steam removed  
25 from the circuit is recovered and utilized. By adopting suitable measures, it is even possible to recycle the small amounts of useful material which have left the primary steam circuit via the superheated steam removed therefrom. To this end, the following procedure, for example, may be  
30 adopted using the heat of condensation of the steam removed from the circuit:

Using the heat of condensation of the predominantly steam-containing mixed gas stream removed from the circuit, the steam condensate is concentrated in a preferably  
35 multiple-stage evaporation unit. The residual concentrate

accumulating is returned to the primary process circuit. More particularly, this residual concentrate may be added to the slurry of useful material to be dried by superheated steam.

5           If necessary, the non-condensable residual gas phase, if any, accumulating during condensation of the superheated steam removed from the primary circuit (i.e. the non-condensable constituents, if any, present from the combustion gases used for heating, more particularly nitrogen  
10           and/or carbon dioxide where the steam is directly heated with hot waste gases) may be subjected to further working up during the condensation process. These gases may thus be freed from entrained residues of the material being  
15           dried. The additional working up may comprise such treatment steps as incineration or treatment in biofilters and/or in washing units. By this combination of substantially complete recycling of the particular steam-based streams and the reliable destruction of final residual  
20           traces in the comparatively limited quantities of non-condensable gases, the process according to the invention makes it possible for the first time in the industrial field with which the invention is concerned to recover useful materials and mixtures of useful materials from the field of detergents and cleaning products substantially or  
25           at least very largely free from waste air and free from polluted wastewater.

          Irrespective of this and in addition to these considerations, the method according to the invention provides for appreciable savings of energy by comparison with  
30           conventional hot gas drying. Thus, through the circulation of steam at a comparatively high temperature level, the amount of heat to be introduced in the recycle process per kilogram of water to be evaporated is considerably reduced by comparison with conventional drying processes involving  
35           only a single passage of the hot drying gases. In addition

to the absence of pollutants, therefore, the process according to the invention satisfies further requirements of modern technology for processes carried out on an industrial scale.

5           General particulars of useful materials for direct or indirect use in the production of wetting agents, detergents and/or cleaning products using the principles according to the invention are given in the following with reference to typical components of modern laundry deter-

10           gents.

          Suitable anionic surfactants are, for example, soaps of natural or synthetic, preferably saturated, fatty acids. Soap mixtures derived from natural fatty acids, for example coconut oil fatty acid, palm kernel oil fatty acid or

15           tallow fatty acid, are particularly suitable. Soap mixtures of 50 to 100% saturated C<sub>12-18</sub> fatty acid soaps and 0 to 50% oleic acid soap are preferred.

          Other suitable synthetic anionic surfactants are those of the sulfonate and sulfate type. The process according

20           to the invention can have particular significance for corresponding compounds of vegetable and/or animal origin.

          Suitable surfactants of the sulfonate type are alkylbenzene sulfonates (C<sub>9-15</sub> alkyl), olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and hydroxyalkane sulfonates, and

25           sulfonates of the type obtained, for example, from C<sub>12-18</sub> monolefins with a terminal or internal double bond by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products. Also suitable are the alkane sulfonates obtainable from

30           C<sub>12-18</sub> alkanes by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization or by addition of bisulfites onto olefins and, more particularly, the esters of  $\alpha$ -sulfofatty acids (ester sulfonates), for example the  $\alpha$ -sulfonated methyl esters of hydrogenated coconut oil,

35           palm kernel oil or tallow fatty acids.

Other important surfactant and emulsifier components in this regard are the so-called disalts which may be obtained by saponification of the above-mentioned  $\alpha$ -sulfonated fatty acid methyl esters or by direct sulfonation

5 of fatty acids, more particularly saturated  $C_{12-18}$  fatty acids. The process according to the invention thus makes it possible for the first time for surfactants of the type described here and in the following based on natural  
10 materials to be made available without difficulty on an industrial scale in the form of dry free-flowing concentrates which have virtually unlimited storage life and hence make a significant contribution to the universally desired replacement of ABS.

Suitable surfactants of the sulfate type are the  
15 sulfuric acid monoesters of primary alcohols of natural and synthetic origin, i.e. of fatty alcohols, for example coconut oil fatty alcohols, tallow fatty alcohols, oleyl alcohol, lauryl, myristyl, palmityl or stearyl alcohol, or the  $C_{10-20}$  oxoalcohols and those of secondary alcohols having  
20 the same chain length. Sulfuric acid monoesters of the alcohols of natural and/or synthetic origin ethoxylated in particular with 1 to 6 mol ethylene oxide are also suitable components. Such compounds as 2-methyl-branched  $C_{8-11}$  alcohols containing on average 3.5 mol ethylene oxide are  
25 mentioned as an example of synthetic alcohol. Sulfated fatty acid monoglycerides are also suitable.

The anionic surfactants may be present in the form of their sodium, potassium and ammonium salts and also as soluble salts of organic bases.

30 Suitable nonionic surfactants are adducts of 1 to 40 mol and preferably 2 to 20 mol ethylene oxide with 1 mol of an aliphatic compound essentially containing 10 to 20 carbon atoms from the group consisting of alcohols, carboxylic acids, fatty amines, carboxylic acid amides or  
35 alkane sulfonamides. Of particular importance are the

adducts of 8 to 20 mol ethylene oxide with primary alcohols, for example with coconut oil or tallow fatty alcohols, with oleyl alcohol, with oxoalcohols or with secondary alcohols containing 8 to 18 and preferably 12 to 18

5 carbon atoms. In addition to the water-soluble nonionics, however, water-insoluble or substantially water-insoluble polyglycol ethers containing 2 to 7 ethylene glycol ether units in the molecule are also of interest, particularly when they are used together with water-soluble nonionic or  
10 anionic surfactants. It has already been pointed out that, in the process according to the invention, the tendency of nonionic surfactants such as these to be carried over can be taken into consideration by completely or partly applying components of this type to a correspondingly preformed  
15 tower powder on completion of spray drying. The same also applies in particular to nonionic surfactants liquid at room temperature.

Other suitable nonionic surfactants are alkyl glycosides corresponding to the general formula  $R-O-(G)_x$ , in  
20 which R is a primary linear or branched aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms, G stands for a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms and the degree of oligomerization x is between 1 and 10.

Suitable organic and inorganic builders are soluble  
25 and/or insoluble components showing a mildly acidic, neutral or alkaline reaction which are capable of precipitating or complexing calcium ions. Suitable and, in particular, ecologically safe builders are finely crystalline synthetic zeolites of the type already mentioned. Other  
30 builder components which, in particular, may be used together with the zeolites include (co)polymeric polycarboxylates, such as polyacrylates, polymethacrylates and, in particular, copolymers of acrylic acid with maleic acid, preferably those with 50% to 10% maleic acid. The molecular  
35 weight of the homopolymers is generally in the range

from 1,000 to 100,000 while the molecular weight of the copolymers is in the range from 2,000 to 200,000 and preferably in the range from 50,000 to 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic

5 acid copolymer has a molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, but less preferred compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ether, in which the acid makes up at least 50%. Other suitable builders are polyacetal  
10 carboxylic acids, for example of the type described in US-PSS 4,144,226 and 4,146,495, and also polymeric acids which are obtained by polymerization of acrolein and subsequent disproportionation with alkalis and which are made up of acrylic acid units and vinyl alcohol units or acrolein  
15 units.

Suitable organic builders are, for example, polycarboxylic acids which are preferably used in the form of their sodium salts, such as citric acid and nitrilotriacetate (NTA), providing there are no ecological objections to  
20 their use.

In cases where a phosphate content can be tolerated, it is also possible to use phosphates, more particularly pentasodium triphosphate, and even pyrophosphates and orthophosphates which act primarily as precipitants for  
25 lime salts.

Suitable inorganic non-complexing salts are the bicarbonates, carbonates, borates or silicates of the alkali metals which are also known as "washing alkalis". Of the alkali metal silicates, sodium silicates with an  $\text{Na}_2\text{O}$  to  $\text{SiO}_2$  ratio of 1:1 to 1:3.5 are particularly suitable.  
30 From the remaining groups of typical detergent ingredients, components from the classes of redeposition inhibitors (soil suspending agents), neutral salts and fabric softeners are particularly suitable for use in the spray drying  
35 process according to the invention.

Suitable redeposition inhibitors are, for example, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, methyl hydroxyethyl cellulose and mixtures thereof. The above-mentioned sodium sulfate is cited as a typical example of a suitable representative of the neutral salts. Suitable softeners are, for example, swellable layer silicates of the montmorillonite type, for example bentonite.

As mentioned above, typical ingredients of detergents and cleaning products which are sensitive to high temperatures and/or liquid at room temperature, such as liquid nonionic surfactant components, bleaches based on per compounds, enzymes from the class of proteases, lipases and amylases or bacterial strains or fungi, stabilizers, fragrances, temperature-sensitive dyes and the like, are best mixed with the dry powders obtained beforehand.

Another example of embodiment of the invention is described in more detail in the following with reference to the accompanying drawings, wherein:

Figures 1 and 2 are longitudinal sections through the upper part of a tower-like spray dryer, only the most important elements having been schematically illustrated in the interests of clarity.

The dust-containing steam 1 flows upwards from the atomizing and drying zone into the head of the tower and, after passing through the filter elements 4, leaves it as clean steam 2.

The filter tubes 4 arranged in the head of the tower are drawn over wire supporting baskets. The dust adheres to the outer surface of the tubes and the clean steam flows through the filter medium 4 into the interior of the tubes and leaves the drying vessel through the clean gas zone 7 and the outlet. A steam pipe 3 operated under about 5 bar is provided for cleaning the filter tubes.

The head of the drying vessel is heatable so that no condensation occurs in the clean gas zone 7. For example,

a double jacket 5 heatable with steam to around 140°C may be provided around the head of the dryer (Fig. 1) and/or heating coils 6 - again preferably heatable with steam - may be arranged in the head of the dryer (Fig. 2). Figure

- 5 2 also shows a heat insulation 8 of the tower head. The tower head heating 5, 6 and the insulation 8 also extend over the filter zone or at least the upper part thereof to rule out condensation on the filter tubes and the inner tower walls in this zone.



**List of Reference Numerals**

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1 | Dust-containing steam               |
| 2 | Clean steam                         |
| 3 | Steam for cleaning the filter tubes |
| 4 | Filter tubes                        |
| 5 | Double jacket                       |
| 6 | Tube coil for internal heating      |
| 7 | Clean gas zone                      |
| 8 | Heat insulation                     |
-

**CLAIMS**

1. A process for the production, more particularly the continuous production, of pourable and free flowing granules of useful materials or mixtures of useful materials, which are suitable for use as and/or in wetting agents, detergents and/or cleaning products, from aqueous solutions and/or suspensions
- 5
- a) by spray drying or fluidized bed spray granulation or the like in a drying vessel using a hot gas stream
- 10 b) of superheated steam, characterized in that
- c) drying is terminated before the product can be damaged by heat,
- d) the long-term pourability and free flow of the product thus partly dried is optionally established by addition of mixture constituents capable of binding limited quantities of water and/or by an aftertreatment,
- 15
- e) the process is carried out in a closed-loop system with a steam circuit from which the water evaporated from the starting material is removed and the thermal energy released is returned and
- 20
- f) the circulating steam is freed from entrained particles of the starting material by means of filters, more particularly tube filters, consisting of woven fabrics and/or felts, preferably needle felt.
- 25
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the filters and/or the clean gas zone are additionally heated.
- 30
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the circulating steam is allowed to flow inwards through the tube filters which are exposed to surges of pressurized gas from inside, more particularly periodically, so that any particles of the starting material which have settled on the filters are removed.
- 35

4. A process as claimed in claim 3, characterized in that superheated steam is used as the pressurized gas for cleaning the filters.

5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the steam is made to circulate upwards in counter-current to the material being dried and through the filters arranged in the upper part of the drying vessel.

6. A process as claimed in claim 5, characterized in that the steam is guided through filters arranged vertically above the spraying zone or the fluidized bed.

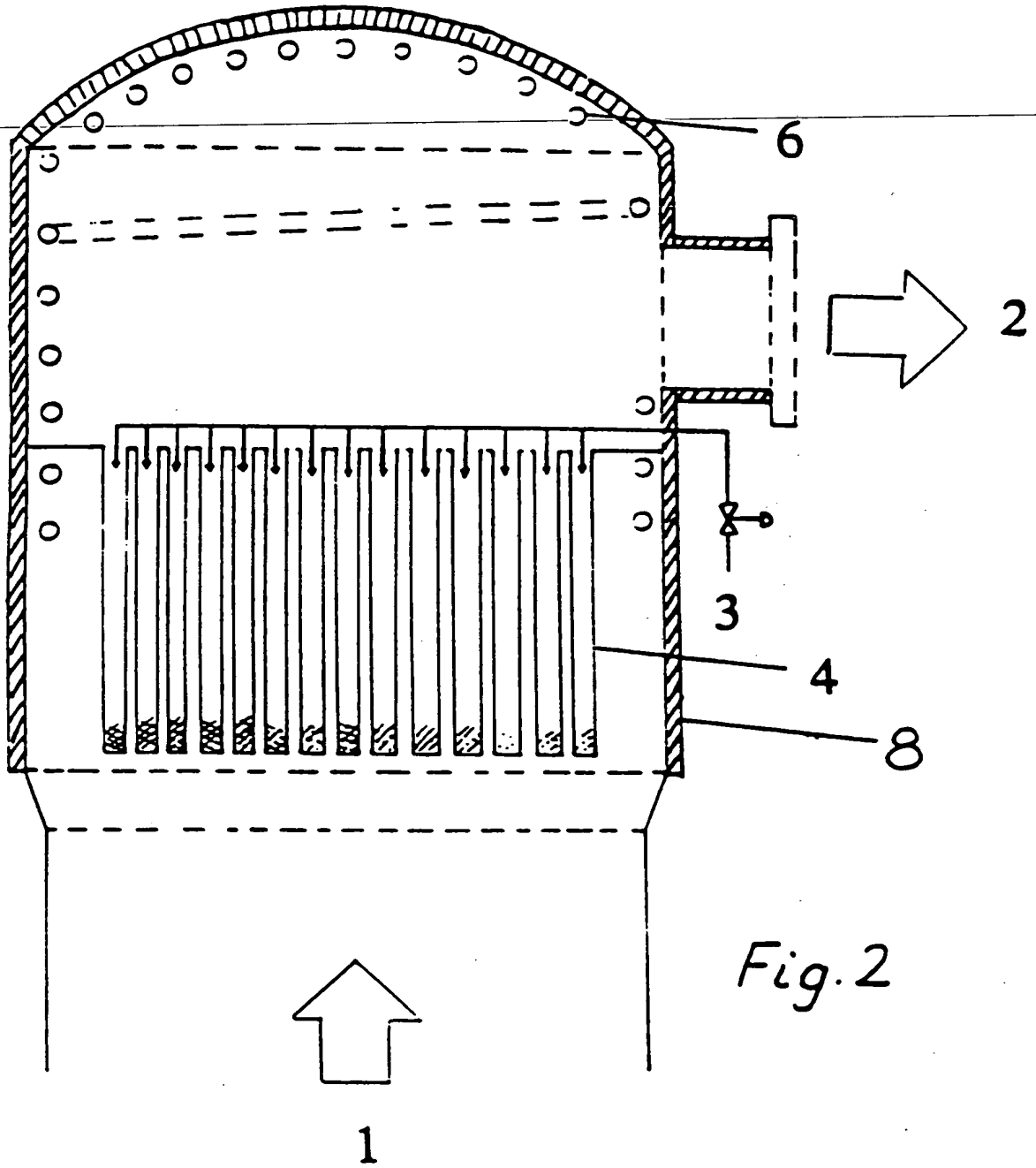


Fig. 2

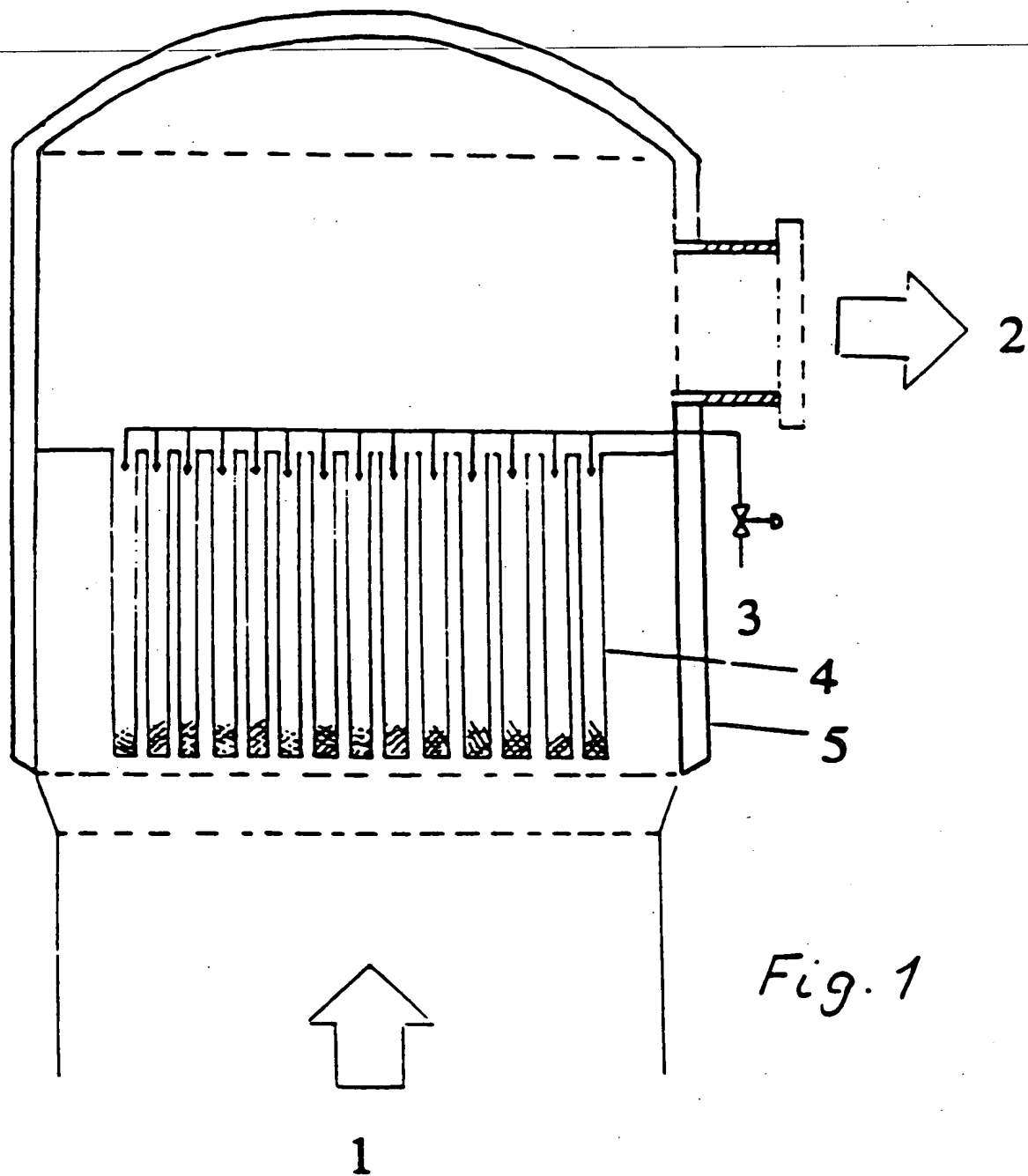


Fig. 1